



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI GENOVA

**Scuola di Dottorato in Scienze e Tecnologie Chimiche
e dei Materiali**

Curriculum: Scienze e Tecnologie Chimiche e Scienza e Tecnologia dei
Materiali

XXX CICLO

Indagini diagnostiche e procedure chimico-fisiche per i Beni Culturali

Giulia Torrielli

Tutor:

Prof. Maurizio Ferretti

Marzo 2018

*“Ognuno è un genio. Ma se si giudica un pesce
dalla sua abilità di arrampicarsi sugli alberi lui
passerà tutta la sua vita a credersi stupido.”*

A. Einstein

Indice

Abstract	8
Introduzione	11
Scopo e sunto del lavoro di Tesi	13
PARTE A – STUDIO E SVILUPPO DI UNA METODOLOGIA ESTRATTIVA AD ASPIRAZIONE PER LA PULITURA DI MATERIALI POROSI DA SALI SOLUBILI	17
1. Il degrado dei materiali porosi	18
1.1 Azioni Chimiche	18
1.2 Azioni fisico-meccaniche	19
1.3 Azioni biologiche	19
1.4 L’acqua veicolo di degrado	20
1.4.1 Fenomeno di risalita capillare	21
1.5 La porosità dei materiali	22
1.6 Tecniche per il calcolo della porosità dei materiali e l’assorbimento di acqua	24
1.6.1 Procedura Picnometrica	24
1.6.2 Intrusione forzata di Mercurio	25
1.6.3 Determinazione dell’assorbimento di acqua per capillarità secondo la NORMA UNI EN 15801	26
1.6.4 Misura della capacità di assorbimento di acqua mediante spugna di contatto NORMA UNI 11432	26
1.7 Il degrado salino	27
1.8 Le specie saline	28
1.8.1 I sali solubili	28
1.8.2 Caratteristiche dei sali solubili	29
Solubilizzazione	29
I cristalloidrati	30
Igroscopicità	30
1.8.3 Principali specie di sali	31
Cloruri	31

Solfati.....	31
Nitrati	32
Carbonati.....	32
1.9 Materiali per la pulitura	32
1.9.1 Impacchi assorbenti	33
La polpa di cellulosa	33
Le Argille	34
Miscela di due assorbenti.....	35
1.9.2 Preparazione e applicazione dell'impacco	35
Preparazione dell'impacco.....	35
Applicazione dell'impacco sulla superficie	35
Eliminazione dell'impacco e risciacquo della superficie.....	36
1.9.3 Metodo estrattivo ad aspirazione	37
Procedura di dissalazione.....	38
2. Parte sperimentale.....	40
2.1 Preparazione campioni.....	40
2.1.1 Intonaci e intonaci affrescati.....	40
2.1.2 Laterizi.....	41
2.1.3 Lapideo	41
2.1.4 Caratterizzazione dell'assorbimento capillare	42
2.1.5 Inquinamento in laboratorio	45
Metodo Immersione totale	45
Metodo Immersione parziale	46
2.1.6 Le specie saline considerate	47
NaCl e CaCl ₂	47
Na ₂ SO ₄	47
2.2 Metodi di pulitura a confronto	47
2.2.1 Metodo estrattivo ad aspirazione	48
Tecnica applicativa	48
2.2.2 Impacco di polpa di cellulosa	49
Tecnica applicativa	49
2.2.3 Valutazione del contenuto di sali solubili nei substrati mediante analisi conduttimetrica	49
2.3 Risultati e discussione.....	51

2.3.1	Inquinamento salino e prova di pulitura su lapideo naturale.....	51
	Arenaria Macigno	51
2.3.2	Inquinamento salino e prova di pulitura su lapideo artificiale	55
	Laterizio	55
	Intonaci e intonaci affrescati	61
2.4	Conclusioni su test di laboratorio	65
3.	Applicazione della tecnica a casi reali.....	67
3.1	Antico cascinale a Bubbio (AT)	67
3.1.1	Degrado e caratterizzazione.....	67
3.1.2	Pulitura	69
3.1.3	Risultati.....	70
3.2	Chiesa parrocchiale di Santa Giulia - Monastero Bormida (AL)	76
3.2.1	Degrado e caratterizzazione.....	76
3.2.2	Pulitura	77
3.2.3	Risultati.....	79
3.2.4	Conclusioni sull'applicazione del metodo a casi reali.....	82
4.	Misure diagnostiche non invasive per l'individuazione di sali nei materiali porosi.	85
4.1	Tecniche geofisiche	86
4.2	Descrizione della procedura e scopo.....	87
4.3	Studio sull'interfaccia "face to face"	87
4.4	Metodo di prova.....	91
4.4.1	Materiali e Strumenti	91
	Pretrattamento dei campioni:	92
4.4.2	Parametri petrofisici dei materiali studiati.....	92
4.4.3	Misurazioni.....	94
4.4.4	Risultati.....	96
4.4.5	Misure con sali	97
4.4.6	Conclusioni.....	102
	Referenze	104

PARTE B - STUDIO PER APPLICAZIONE TiO₂ NANOMETRICO NEI BENI CULTURALI: IDAGINI PER LA RIMOZIONE DI CERA NATURALE E PATINE BIOLOGICHE.....		112
1.	Introduzione.....	113
2.	Materiali e Metodi	114

2.1	La Fotocatalisi.....	114
3.	Procedura sperimentale.....	117
3.1	Processo fotocatalitico per il degrado della cera naturale.....	117
3.2	Risultati e discussione applicazione TiO ₂ su cera naturale.....	118
4.	Applicazione di nanotecnologie su Chiostro Vecchio.....	124
4.1	Procedura Sperimentale	124
4.2	Applicazione in situ: Chiostro Vecchio nella sede ospedaliera di Lodi.	126
4.2.1	Risultati e discussione	130
5.	Conclusioni.....	133
	Referenze	135

PARTE C - CARATTERIZZAZIONE DI SCULTURA IN GESSO DI GIULIO MONTEVERDE MEDIANTE

	ANALISI CHIMICO-FISICHE.....	139
1.	Introduzione.....	140
1.1	La vita	140
1.2	Tecnica per la realizzazione del modello in gesso	141
2.	Materiali e Metodi	142
2.1	Metodo di prelievo.....	143
2.2	Analisi SEM-EDS.....	144
2.3	Analisi FTIR	144
2.4	Analisi XRD.....	144
3.	Risultati.....	145
4.	Conclusioni.....	154
	Referenze	155

PARTE D – ALLEGATI..... 158

1.	Capitolo supplementare I – Materiali	159
2.	Capitolo supplementare II – Metodologie e procedure d’indagine utilizzate.....	172
	Referenze	174
	ALLEGATO 1 – SCHEDA TECNICA DELLA POLPA DI CELLULOSA (fornita da Antares srl).....	176
	ALLEGATO 2 – DIFFRATTOGRAMMI XRD.....	177
	ALLEGATO 3 – DIFFRATTOGRAMMI XRD.....	179

Abstract

Nowadays, the concept of Cultural Heritage is deeply heart-felt; each country tries to promote and protect the artistic works standing on its territory, as they are a manifestation of culture and, at the same time, they can become an instrument of wealth for the country itself. Talking about protection and enhancement of the Cultural Heritage, it results mandatory to protect these artistic assets from degradation phenomena as they are often subjected to: these kind of phenomena are becoming even more pressing. Research in this field is putting a great deal of efforts, as the protection of artistic works is now widespread and relies on scientific techniques to prevent, treat and improve the status of the works.

The doctorate project focused both on the research of new methods for the conservation and restoration of artistic works (in particular the made of inorganic materials, such as artificial and natural stones) and on the increase of knowledge on Giulio Monteverde's artistic techniques, a well-known 20th Century sculptor, by means of diagnostic tools.

The cleaning method for porous materials affected by saline degradation developed during this research work is based on the international patent PCT / IB2015 / 055129, G. Torrielli, L. Gaggero, M. Ferretti owned by the University of Genoa. For brevity and clarity, during the elaborate, we will refer to this patent as "extraction method by suction" [1,2].

Currently, there are several techniques that face the salts problem: preventive solutions, such as polarity reversal devices, electromagnetic fields [3,4] and isolation of the foundations, which try to solve the problem at the origin in order to avoid that the salts enter in contact with and then penetrate into the materials. Differently, when the degradation is already underway, there are possible solutions where it is necessary to extract the present salts, such as extractive poultice applications, which are available today on the market [5,6]. These poultices are made of absorbent materials, such as clays, kaolin, talc, cellulose pulp, etc. The object of this thesis fits itself in the second group of methods for the soluble salts removal. The proposed method exploits a mechanical action in the salts extraction from the material phase: the process of removing the salts in solution towards the outside is speeded up through a micro-suction point.

The first part of the work, which was carried out in the laboratory, was designed in order to define all the optimal operating parameters of the extractive method on different porous materials (such as plasters, frescoed plasters, bricks and stone materials). Once contaminated

with known concentrations of saline solutions, the materials were cleaned both with the commercial technique and with the suction extractive method. The results showed that the proposed technique is faster and more efficient than traditional wraps.

In the light of the obtained results, the extractive method was applied on two different real cases: a farmstead of the early '900 not subject to protection restrictions, and a protected property (Santa Giulia's Church of Monastero Bormida, 18th century). In both structures, a monitoring was carried out over time to assess any saline re-growth.

It emerged that the suction extractive method, as well as the wraps, allows a surface cleaning that may be however in vain, if the main deterioration source is not drained, like, for example, architectural interventions able to isolate the capillary rising of the water from the ground.

The results obtained have shown that the suction extractive method can be used for the cleaning of porous materials, allowing a good removal of the salts, conveying even the ones situated in depth towards the surface.

In collaboration with the Department of Earth Sciences of the University of Zaragoza, a preliminary method was developed to define saline distribution in stone materials inspired by a known technique in the geological field for land geophysical measurements [7]. The method has led to the development of a model that correlates the measured resistance of the material to the presence and distribution of salts; furthermore it could be applied even in small scale and providing non-invasive measurements for the material.

In addition, another technique to be applied in the restoration field for the removal of organic coatings from surface of stone materials was investigated. This technique exploits titanium dioxide nanoparticles (TiO_2). This material is well-known since many years for its photocatalytic properties, and, for this reason, it was employed in the medical, environmental and restoration field [8-10]. The photocatalytic mechanism exploits solar energy, which is able to activate the photocatalyst.

When TiO_2 is irradiated with a suitable wavelength, an electron-hole couple is formed and they can lead to the formation of radical species that are capable of mineralizing completely the organic substances. These features, specific of TiO_2 were tested on natural and artificial stone material (brick) at the *Chiostro Vecchio* of Lodi, an architectural asset protected by the Superintendence of Lombardy. The structure showed a widespread aesthetic degradation due to biological coatings. In the literature the use of TiO_2 for the removal of bio-degrading agents and the creation of self-cleaning films is already reported and consolidated [11-15]; therefore,

in agreement with the Superintendent, it was decided to apply photocatalytic nanoparticles to test their restoring capability. The diagnostic investigations carried out on the site have shown the presence of a thin layer of natural wax on the bricks, probably due to a restoration of the nineteenth century. Before performing the tests in the real case, a laboratory study was carried out in order to identify the type of nanoparticles able to degrade the surface biological coating without affecting the underlying wax layer, which was decided to be preserved. Tests were carried out on natural wax samples treated with four different types of titanium dioxide nanoparticles: three of them were synthesized in the laboratory using the sol-gel technique (anatase TiO_2 , N-doped TiO_2 , S-doped TiO_2) [16], the fourth is a commercial one (TiO_2 P25 Sigma-Aldrich). The results showed that only the TiO_2 P25 produced a degradation of the natural wax layer; for on-site application synthetic anatase TiO_2 was chosen as it did not degrade the wax layer, but at the same time presented the best photocatalytic yield. The TiO_2 application at the *Chiostro Vecchio* led to a good degree of cleaning of the biological coating.

The last part of the work concerned the diagnostic investigation of samples taken from a plaster sculpture of Giulio Monteverde, a well-known artist of the twentieth century. The investigations allowed to widen the knowledge on a part of his unknown work, in particular on his executive technique for the realization of the plaster works and on the components of mixtures he used. The study was conducted on one of the most Monteverde famous gypsum works: "Ideality and Materialism" [17,18]. This sculpture is part of a series of gypsum artworks, a cheap material used by Monteverde for copies to be reproduced in more durable and precious materials, like marble or bronzes. With the collaboration of the Superintendence of Piedmont, it was possible to pick up samples from the surface of the "Materialism" figure and perform in-depth instrumental analyses (optical microscopy, SEM-EDS electron microscopy- microprobe, FTIR spectrometry, XRD of powder) that allowed us to identify the presence of a thin layer of finishing, the sculpture "skin", composed of a mixture made of gypsum, calcite and anhydrite, which is a different mixture with respect to the underlying plaster layer. These data provided important information on Giulio Monteverde's sculptural technique, and proof of the artist's choice to create a very particular blend for the final layer of his work, perhaps for aesthetic reasons and to improve the mechanical properties of the layer itself.

Introduzione

Oggi è noto a tutti il concetto generale di “Bene Culturale” e quando si parla di questo spesso si trovano altri termini inerenti come “Valorizzazione” e “Protezione”.

È ovvio che senza la “Protezione” non può esistere la “Valorizzazione” in quanto una dipende dall'altra in maniera imprescindibile; nel momento in cui un oggetto a cui viene riconosciuto un valore e entra a far parte del grande insieme dei “Beni Culturali” inevitabilmente sarà soggetto ad una serie di azioni mirate ad evitare il suo deperimento. Quando poi l'oggetto non rischia nessun pericolo sarà necessario farlo conoscere agli altri, far comprendere il suo valore storico, artistico, culturale attraverso la Valorizzazione.

Dopo questa premessa è bene considerare un aspetto che spesso viene trascurato e che riguarda le azioni che devono avvenire prima di parlare di Protezione e Valorizzazione: alla base di ogni azione che riguarda un oggetto definito Bene Culturale ci deve essere la comprensione. Con questo termine si vuole indicare quelle azioni che permettono di far chiarezza sul perché un oggetto, realizzato con uno o più materiali ha subito un degrado che l'ha portato a dover essere “protetto”. I materiali di cui sono fatte le opere d'arte sono comunque soggette ad un deperimento naturale, perché ogni cosa subisce un naturale processo di invecchiamento, ma spesso non si comprende perché avviene un cambiamento in un materiale, che per anni si è sempre presentato in un modo e poi d'improvviso deperisce irrimediabilmente. Il cambiamento in un materiale deve essere indagato, così da poter agire nel migliore dei modi per preservarlo.

Un esempio significativo che spesso riporto è quello delle grotte di Lascaux al cui interno sono custodite preziose pitture rupestri: dopo la sua scoperta, la grotta venne aperta al pubblico e le pareti furono colonizzate da diverse specie microbiologiche che causarono il degrado di quelle opere sopravvissute, per più di 17000 anni. Inizialmente non si comprese a cosa fosse successo all'interno della grotta, poi si scoprì che la causa era da attribuirsi all'innalzamento della Umidità relativa prodotta dal vapor acqueo rilasciato dalla respirazione dei visitatori. Si decise quindi di “Proteggere” il sito archeologico proibendone l'accesso al pubblico.

La conoscenza e comprensione dei meccanismi di degrado sono fondamentali anche per tutte le operazioni che vanno a ristabilire il decoro di un oggetto, e che prendono il nome di intervento di restauro. Il restauro è certo un momento fondamentale della “protezione” di un Bene

culturale, ma anche questo deve essere preceduto da un approfondito momento di conoscenza come detto prima.

Per anni il restauro era concepito come una serie di azioni e ricette empiriche riportate in manuali, che venivano applicate a tutte le opere incondizionatamente.

Un decisivo cambiamento nel campo del restauro si ebbe con Cesare Brandi, fondatore della teoria del restauro [19] e che introdusse per la prima volta il concetto della unicità di ogni opera.

Egli infatti sosteneva l'unicità dell'oggetto artistico sia a livello costitutivo, sia come storia. Pertanto era fondamentale approcciarsi caso per caso scegliendo un restauro idoneo per quella data opera.

Da qui si sviluppò un restauro basato su metodo scientifico dove il degrado di un materiale andava prima di tutto compreso per scoprire le interazioni chimico-fisiche che avvenivano. Il restauro di oggi è prima di tutto ricerca scientifica in quanto la diagnostica, che appunto indaga un materiale prima del restauro, permette di definire una procedura adeguata e idonea per una determinata casistica.

Inoltre le tendenze di oggi sono orientate ad accettare l'opera con i segni del tempo trascorso, senza dover intervenire ricostituendone l'integrità. In ausilio a questo nuovo concetto di restauro oggi c'è anche ricerca scientifica che mira a realizzare prodotti e tecniche sempre più reversibili e non dannose per il manufatto artistico.

Scopo e sunto del lavoro di Tesi

Il presente lavoro di tesi elaborato nell'ambito del dottorato di Ricerca in “Scienze e tecnologie Chimiche e dei Materiali” è stato rivolto alla ricerca di nuove metodologie per la conservazione ed il restauro delle opere d'arte. Nello specifico, opere costituite da materiali inorganici quali lapidei artificiali e naturali, ed all'indagine strumentale per la diagnostica di opere d'arte di Giulio Monteverde, noto scultore del XX secolo.

In sunto, l'insieme del lavoro di dottorato ha preso in considerazione soprattutto le seguenti tre tematiche:

- Processi di pulitura di materiali porosi affetti da degrado salino.
- Impiego di nanoparticelle di TiO_2 quale materiale fotocatalitico per la rimozione di sostanze organiche da superfici artistiche.
- Indagine caratterizzazione di opere scultoree in gesso dell'artista Giulio Monteverde (XIX-XX secolo).

La prima parte di questo lavoro è stata dedicata allo sviluppo ed ottimizzazione di una procedura per la pulitura di materiali porosi affetti da degrado salino; questa tecnica, ora protetta attraverso un brevetto internazionale [1,2] di proprietà di Università degli Studi di Genova, verrà definita nell'elaborato come “*metodo estrattivo ad aspirazione*”.

La ricerca si è focalizzata sullo studio del degrado che sali solubili producono all'interno di materiali porosi. Questo tipo di degrado interessa tutti i materiali che presentano una determinata porosità: lapidei, laterizi, intonaci; questi, sono di norma i costituenti principali di opere di interesse artistico quali strutture architettoniche, sculture, monumenti, ecc. Queste opere sono in genere a diretto contatto con il suolo o soggette ad intemperie, possono pertanto assorbire acqua contaminata da specie saline. L'effetto dannoso causato dai sali solubili è dovuto al loro aumento di volume, prodotto dalla loro cristallizzazione. Questo fenomeno diventa cruciale quando avvenendo all'interno dei pori di un materiale, causa ripetuti stress che possono produrre un degrado tale da portare anche alla totale perdita dell'opera. Il segnale che la parte profonda dei materiali è completamente contaminata è data da presenza di sali che si manifestano sulla superficie di una muratura o del materiale sotto forma di efflorescenze. Ovviamente ogni materiale presenta un suo intervallo caratteristico di “tollerabilità” meccanica

agli stress prodotti dai sali; occorre tuttavia che la soglia dell'elasticità intrinseca del materiale non venga superata: in quel caso il processo diviene irreversibile e quindi distruttivo [20].

Attualmente esistono diverse tecniche che affrontano la problematica del degrado salino; queste vanno da soluzioni preventive, quali dispositivi che invertono la polarità o campi elettromagnetici [3,4], ad isolamento delle fondamenta. Queste tecniche cercano di risolvere il problema alla radice, evitando che i sali entrino in contatto con le fondamenta delle murature e quindi penetrino nei materiali. Esistono poi delle soluzioni per i casi in cui il degrado è già in atto, dove è quindi necessario estrarre i sali presenti. Per questa casistica le soluzioni in commercio si basano su applicazioni con impacchi estrattivi composti da materiali assorbenti, quali argille, caolino, talco, polpa di cellulosa ecc [5,6]. Una volta applicati alla superficie da trattare rilasciano l'acqua che hanno all'interno; il liquido passa al materiale poroso e solubilizza i sali presenti sopra la superficie e sotto di essa. Scaricatosi del liquido, l'impacco funziona all'inverso, come una spugna richiama il liquido rilasciato che, ritornando verso la superficie porterà con sé le specie disciolte. Al fine di ottenere una significativa pulitura questi impacchi devono essere ripetuti più volte, perché nel processo i sali disposti maggiormente in profondità sono veicolati lentamente.

Nel secondo gruppo di metodi per la rimozione di sali solubili si inserisce la tecnica estrattiva oggetto di questa tesi. Il nuovo metodo propone un'azione meccanica nella fase di estrazione dei sali dal materiale; il processo di richiamo dei sali in soluzione verso l'esterno viene velocizzato per mezzo di un'aspirazione locale.

Il lavoro ha previsto una prima parte svolta in laboratorio per ottimizzare tutti i parametri operativi del metodo estrattivo e di aspirazione su differenti materiali porosi quali intonaci, intonaci affrescati, laterizi e materiali lapidei. Una volta contaminati con soluzioni saline note i materiali sono stati puliti sia con la tecnica commerciale ad impacco sia con il metodo estrattivo ad aspirazione. I risultati hanno evidenziato come la tecnica studiata sia più veloce ed efficiente rispetto ai tradizionali impacchi.

La seconda fase del lavoro ha invece previsto l'applicazione del metodo estrattivo ad aspirazione su due differenti casi reali: la muratura di un cascinale di inizio XX secolo non sottoposto a vincoli di tutela (situato nelle Langhe Astigiane, Bubbio, (AT), Piemonte), e porzione di intonaco di una chiesa del XVIII secolo sottoposta a tutela, (Chiesa di Santa Giulia in Monastero Bormida, (AL), Piemonte). In entrambe le strutture dopo il trattamento pulente è stato eseguito un monitoraggio nel tempo per valutare un'eventuale riaffioramento salino.

I risultati ottenuti sia in laboratorio, che nelle casistiche reali hanno permesso di dimostrare che il metodo estrattivo ad aspirazione può essere impiegato per la pulitura di materiali con una porosità media e grande, ottenendo una buona rimozione dei sali e la veicolazione in superficie di quelli disposti in profondità. Inoltre, il metodo estrattivo ad aspirazione può essere utilizzato a supporto delle tecniche ad impacco, permettendo un effetto più efficace nel processo di desalinizzazione.

Dalle prove condotte sulle architetture è emerso che sia il metodo estrattivo ad aspirazione, così come gli impacchi, permettono una pulitura superficiale che viene però vanificata se non viene rimossa la fonte principale di degrado, (per esempio con interventi architettonici che isolino la risalita capillare di acqua dal terreno).

In collaborazione con il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Zaragoza, è stata studiata preliminarmente una metodica diagnostica per definire la distribuzione salina nei materiali lapidei attraverso una tecnica nota in campo geologico per le prospezioni geofisiche dei terreni [7]. La metodica si basa sulla correlazione tra la resistenza elettrica del materiale e la presenza di sali al suo interno; essa è inoltre applicabile in piccola scala e soprattutto prevede misure non invasive sul materiale.

La seconda parte del lavoro di Dottorato è stata dedicata allo studio sul possibile impiego di nanoparticelle nel settore del restauro, al fine della rimozione di patine organiche presenti sulla superficie di materiali lapidei. In questa indagine sono state utilizzate nanoparticelle di diossido di titanio (TiO_2), di cui da tempo si conoscono le proprietà fotocatalitiche; queste hanno trovato impiego nel settore medico, ambientale e recentemente anche nel campo del restauro [8-10]. Il meccanismo della fotocatalisi sfrutta l'energia solare per rendere attivi i fotocatalizzatori; questi irradiati da una radiazione con opportuna lunghezza d'onda, formano una coppia buca elettrone che porta alla formazione di specie radicaliche in grado di mineralizzare completamente sostanze organiche. Le proprietà già note del TiO_2 sono state testate su materiale lapideo naturale e artificiale (laterizio) presso il Chiostro Vecchio di Lodi, bene architettonico tutelato dalla Soprintendenza della Lombardia. Nel sito oggetto di restauro era presente un diffuso degrado dovuto a patine di natura biologica, muschi e licheni, e a presenza di croste nere. Le indagini diagnostiche preliminari hanno identificato sulla superficie dei laterizi, la presenza di uno strato di cera, (applicato con probabilità durante un restauro del XIX secolo), che si è deciso di conservare. In letteratura l'uso del TiO_2 per la rimozione di biodeterogeni e la creazione di film autopulenti è già consolidato [11-15]; pertanto, in accordo con la Soprintendenza si è deciso di testare l'uso dell'applicazione di uno strato di nanoparticelle fotocatalitiche. Prima

dell'esecuzione dei test in ambiente reale è stato condotto uno studio in laboratorio al fine di individuare la tipologia di ossido di titanio che fosse in grado di degradare la patina biologica superficiale, senza però intaccare lo strato di cera sottostante che era stato deciso di preservare. Sono state eseguite prove su campioni di cera naturale trattati con nanoparticelle di titanio di quattro differenti tipologie [tre sintetizzati in laboratorio attraverso la tecnica sol gel (TiO_2 anatase, TiO_2 drogato N, TiO_2 drogato S) [16], uno commerciale (TiO_2 P25 Sigma-Aldrich)]. Per l'applicazione in sito si è deciso di utilizzare il TiO_2 anatase di sintesi che presentava la miglior resa fotocatalitica e al contempo non interagiva in modo degradativo con lo strato di cera. Il TiO_2 P25 ha invece prodotto un degrado dello strato di cera sui campioni di laboratorio. Il risultato migliore con l'applicazione del TiO_2 anatase presso il Chiostro Vecchio è stato ottenuto sulle superfici ricoperte da biofilm, in quanto la fotocatalisi ha completamente mineralizzato i microrganismi presenti permettendo di eseguire una buona pulitura senza l'ausilio di strumentazione meccanica abrasiva, o pesticidi nocivi all'ambiente e all'operatore.

L'ultima e terza parte del lavoro di dottorato ha riguardato l'indagine diagnostica di campioni prelevati da una scultura in gesso di Giulio Monteverde, noto artista del XX secolo. Le indagini hanno permesso di ampliare la conoscenza su una parte delle sue opere in gesso ad oggi non molto indagata: la tecnica esecutiva impiegata per la realizzazione delle opere in gesso e i componenti utilizzati nelle sue miscele. Lo studio è stato condotto su una delle maggiori opere in gesso di Monteverde "*Idealità e Materialismo*" [17,18], questa scultura fa parte di una serie in gesso che l'artista ha realizzato come modelli per copie in materiali più duraturi e pregiati (quali il marmo o il bronzo). Con la collaborazione della Soprintendenza del Piemonte è stato possibile prelevare dei campioni dalla superficie della scultura ed eseguire delle approfondite analisi strumentali (Microscopia Ottica, Microscopia Elettronica a Scansione SEM con microsonda EDS, spettrometria FTIR, XRD da polveri) che hanno identificato la presenza di una sottile strato di finitura, la "pelle" della scultura, composta da una miscela di Gesso, Calcite ed Anidrite, differente dallo strato sottostante costituito di solo Gesso. Questi dati hanno fornito importanti informazioni sulla tecnica scultorea di Giulio Monteverde, dimostrando che l'artista ha scelto di realizzare una miscela ben particolare per lo strato finale della sua opera, probabilmente per necessità estetiche e/o per proprietà meccaniche dello strato stesso.

**PARTE A – STUDIO E SVILUPPO DI UNA METODOLOGIA ESTRATTIVA AD
ASPIRAZIONE PER LA PULITURA DI MATERIALI POROSI DA SALI SOLUBILI**

1. Il degrado dei materiali porosi

La descrizione dei materiali porosi presi in considerazione, la loro classifica, unitamente alla bibliografia reperita ed utilizzata, sono riportati nella parte **D-Allegati, Capitolo aggiuntivo I**.

I materiali considerati in questa tesi di dottorato rientrano nella categoria generale dei “lapidei da costruzione”, e si suddividono in materiali naturali (rocce) e materiali lapidei artificiali, (laterizi, malte e intonaci). Questi materiali in base alla loro composizione chimica, alla tecnica esecutiva e all’ambiente in cui sono confinati presentano determinate proprietà, che li rendono soggetti o meno a particolari forme di alterazione e/o degrado [21,22].

La NORMA UNI 1/88- *Alterazioni dei materiali lapidei e trattamenti conservativi*, propone una netta distinzione tra “alterazione” e “degrado”; con il primo termine si indica “*una modificazione del materiale che non implica necessariamente un peggioramento delle sue caratteristiche sotto il profilo conservativo*”, mentre con il secondo s’intende sempre un peggioramento.

In generale tutti i materiali possono subire le seguenti azioni degradative:

- Azioni Chimiche (sali solubili, ossidazioni, idrolisi).
- Azioni fisico-meccaniche (dilatazioni termiche, umidità, presenza di acqua, agenti atmosferici).
- Azioni biologiche (biodeterogeni, muschi, licheni).

1.1 Azioni Chimiche

Tra le azioni chimiche sono da annoverare quelle prodotte dagli agenti atmosferici:

Dilavamento: molto spesso le murature, i lapidei ornamentali, o gli intonaci dipinti si trovano in ambiente esterno e sono soggetti all’azione degli agenti atmosferici, che possono causarne l’usura delle superfici, il viraggio del colore e il dilavamento.

Inquinamento atmosferico: rocce al cui interno è presente il gruppo SiO_2 sono soggette a degrado chimico di tipo acido, che ne può causare la disgregazione del reticolo cristallino. La causa degli attacchi acidi è dovuta alla presenza di anidride carbonica e anidride solforosa nell’ambiente; questi composti in presenza di piogge o alti livelli di umidità danno origine a soluzioni acide che vengono in contatto con le superfici. Oltre alle rocce di natura silicatica

anche quelle a matrice carbonatica, come calcari e marmi sono fortemente soggetti a degrado dovuto ad azioni acide. In questo caso a seguito dell'azione di anidride carbonica e solforosa i carbonati vengono trasformati in sali solubili, e possono essere esposti al progressivo dilavamento da parte delle piogge. Elevate concentrazioni di CO_2 producono la trasformazione del carbonato in un sale molto solubile, il bicarbonato. Invece alte concentrazioni di anidride solforosa trasformano i carbonati in solfati di calcio, cioè gesso, anch'essi facilmente solubili dalle piogge. Questo degrado avviene da principio in superficie, ma si estende ai livelli più profondi quando a seguito del dilavamento dei sali si ha la perdita di materiale.

Croste Nere: quando invece i sali non vengono completamente rimossi dalla pioggia battente, si possono verificare degli accumuli di questi residui in zone non esposte al dilavamento, che generano degli spessi strati alterati cromaticamente, detti croste nere.

Variazioni cromatiche: le alterazioni di colore o la presenza di macchie superficiali possono essere generate dall'ossidazione di minerali ferrosi presenti in venature delle rocce, nell'impasto dei laterizi o nella carica dell'intonaco.

1.2 Azioni fisico-meccaniche

Dilatazioni termiche: questo fenomeno è generato da ripetute variazioni di temperatura che provocano nel materiale contrazioni e dilatazioni. Gli effetti di degrado interessano maggiormente i materiali con bassa porosità e maggior compattezza.

Gelo: quando l'acqua penetra in un materiale attraverso la sua porosità, o mediante fessurazioni e spaccature, può causare danni a seguito di un drastico abbassamento della temperatura. La gelività di un materiale dipende da differenti fattori, principalmente dalla porosità, dal basso valore di resistenza a compressione e da bassa coesione della matrice. I materiali maggiormente soggetti a questo tipo di degrado sono quelli con una porosità più elevata, come malte, intonaci, laterizi e pietre (es. arenarie).

1.3 Azioni biologiche

Il degrado biologico avviene a due distinti livelli: uno macroscopico e uno microscopico.

Per il primo s'intendono i fenomeni distruttivi prodotti dalla vegetazione e dalle radici degli alberi, che sviluppandosi nelle fessure dei materiali ne causano la frantumazione e facilitano l'ingresso dell'acqua, che a sua volta continua con i meccanismi di degrado. Rientra tra i fenomeni anche l'azione di animali quali volatili, che depositando guano, alterano le superfici.

Il livello microscopico invece è caratterizzato dalla presenza di organismi viventi quali batteri, muschi, licheni, e alghe, non visibili ad occhio nudo, anche se gli effetti dovuti alla loro presenza sono ben riconoscibili. Questi microorganismi agiscono meccanicamente sulla superficie dei manufatti, producendo un aumento della porosità e rendendo il materiale maggiormente suscettibile all'azione degradante dell'acqua. Quando la colonizzazione si estende ad ampie superfici si parla di *biofilm*, cioè una struttura organica dove i microorganismi di specie differenti vegetano e producono sostanze nutritive per la colonia. Condizioni indispensabili per la sopravvivenza di queste aggregazioni sono: la presenza di umidità e acqua, substrato poroso per permettere un buon ancoraggio, apporto di nutrienti dal substrato stesso [23-26].

Si definiscono autotrofi gli organismi in grado di sintetizzare sostanze organiche partendo da sostanze inorganiche (tale fenomeno sfrutta l'energia luminosa ed è noto come fotosintesi clorofilliana). Appartengono alla classe degli autotrofi i batteri, le cianoficee, le alghe, i licheni e tutte le piante conosciute. Invece si definiscono eterotrofi quegli organismi in grado di sintetizzare sostanze organiche partendo dalle inorganiche, (in questo gruppo troviamo alcuni batteri e funghi).

1.4 L'acqua veicolo di degrado

L'acqua produce sia alterazioni fisico-meccaniche, sia chimiche; questa rientra tra gli agenti atmosferici che producono un dilavamento, oppure miscelata a gas quali l'anidride solforosa e l'anidride carbonica, genera delle soluzioni acide nocive per i materiali carbonatici e silicei. Per il suo aumento di volume durante il passaggio da liquido a solido può produrre stress distruttivi all'interno dei pori e delle fessure, oltre ad essere il veicolo di sali solubili. Quest'ultimi meritano un discorso approfondito in quanto possono essere molto dannosi per i materiali porosi.

L'umidità costituisce quindi una delle più diffuse cause di degrado nei manufatti; è bene considerare come l'acqua viene a contatto con i materiali, così da comprendere meglio i meccanismi che stanno alla base del fenomeno [27].

L'acqua può venire a contatto attraverso:

L'umidità ascendente questo fenomeno è riscontrabile in quasi tutti gli edifici antichi che non presentano strutture di isolamento dal terreno sottostante. L'umidità ascendente produce macchie alla base delle murature causando sgretolamento di materiale murario, distacco di

intonaci e di pellicole pittoriche; viene causata dalla risalita capillare dell'acqua dal terreno, che spesso trasporta in soluzione specie saline [28-30].

L'umidità da condensazione è prodotta da abbassamenti di temperatura dell'aria; quando l'aria viene in contatto con superfici fredde si genera l'effetto di condensazione superficiale.

Umidità da infiltrazioni l'origine è per cause accidentali, come perdite di tubature, coperture non isolate correttamente ecc. Di norma sono eventi isolati che riguardano una precisa zona della struttura.

L'umidità da sali igroscopici questo, viene spesso sottovalutato come un fenomeno che causa l'aumento dell'umidità relativa in un ambiente. La proprietà di alcuni sali, detta "igroscopicità" consiste nella capacità di attirare a sé l'acqua presente nell'umidità ambientale. Quando i sali vengono in contatto con l'acqua andranno in soluzione e manterranno il materiale perennemente bagnato.

1.4.1 Fenomeno di risalita capillare

L'acqua è il principale protagonista nel degrado dei materiali porosi. Le modalità di interazione tra materiale e umidità possono essere differenti, ma il fenomeno che permette all'acqua di risalire all'interno dei materiali è la capillarità.

Un solido nei confronti di un liquido può presentare due diversi tipi di comportamento: può essere affine al liquido, quindi verrà definito *idrofilo* o nemico del liquido, cioè *idrofobo*. Quando un liquido presenta affinità per le pareti di un solido con una certa porosità, questo liquido risalirà spontaneamente all'interno dei pori, opponendosi alla forza di gravità.

Considerando la legge di gravità, quando un liquido è contenuto in due vasi comunicanti resta al medesimo livello, nel caso invece i vasi abbiano differenti dimensioni il liquido risalirà in maniera inversamente proporzionale alle dimensioni dei vasi stessi, cioè risalirà tanto più in alto quanto più ridotta sarà la dimensione capillare.

Quindi la pressione P che permette al liquido di risalire all'interno dei pori è tanto maggiore quanto minore è r_c e quanto minore è θ (cioè quanto è affine il liquido alla superficie interna del poro). La risalita del liquido all'interno dei pori avverrà fino al raggiungimento di un'altezza h , dove si stabilirà un equilibrio tra la pressione capillare P che genera una spinta ascendente e la pressione idrostatica ($m \cdot g \cdot h$) che produce una spinta decrescente. Questo equilibrio può essere espresso come segue:

$$m \cdot g \cdot h = \left(\frac{2\sigma}{r_c} \right) \cdot \cos\theta$$

Dove:

- m è la massa volumica del liquido (g/cm^3);
- g è l'accelerazione di gravità (cm/s^2).

Osservando un liquido in un recipiente si noterà che la sua superficie libera lontano dalle pareti è orizzontale, mentre vicino ad esse le forze di attrazione acqua/parete provocheranno un incurvamento della superficie libera del liquido. Quando il liquido è contenuto in recipienti di grandi dimensioni il fenomeno della curvatura si percepisce esclusivamente sui bordi; invece nei pori di un materiale si noterà intorno alle superfici dei canali capillari e formerà una curva chiamata menisco concavo o convesso a seconda se la curvatura è rivolta verso l'alto o verso il basso.

1.5 La porosità dei materiali

La porosità come visto è caratteristica di ogni materiale e può essere distinta in:

- porosità aperta;
- porosità chiusa;
- porosità interconnessa.

Nella **porosità aperta** i pori sono comunicanti tra loro attraverso i capillari, che permettono la circolazione dell'acqua: ovviamente quanto maggiore sarà la porosità aperta di un materiale, tanto maggiore sarà la sua capacità di assorbire acqua.

La porosità aperta di un materiale è espressa dall'equazione:

$$v_a / V_{tot}$$

Dove:

- v_a = volume di tutti i pori aperti;
- V_{tot} = volume del campione;

Gli intonaci, i laterizi e certi tipi di pietre rientrano nei materiali a porosità aperta. La porosità varia a seconda dei materiali: per i marmi e i graniti, ad esempio, è vicina allo 0% e può raggiungere il 45% per i calcari teneri.

Nella **porosità chiusa** i pori non comunicano tra loro, non permettono la circolazione dell'acqua e quindi non sono coinvolti nel fenomeno dell'assorbimento capillare. I materiali a porosità chiusa sono quindi poco soggetti ad essere permeati dall'acqua.

La porosità chiusa di un materiale è espressa dall'equazione:

$$v_c/V_{tot}$$

Dove:

- v_c = volume di tutti i pori chiusi;
- V_{tot} = volume del campione.

Il volume totale è corrisponde alla somma del volume del campione, del volume della porosità aperta e di quella chiusa.

Da qui è possibile definire il volume totale:

$$V_{tot} = V_R + V_a + V_c$$

Dove:

- V_R =volume reale del solido;
- V_a = volume della porosità aperta;
- V_c = volume della porosità chiusa;

Ottenendo il volume totale è possibile desumere il valore della porosità totale del materiale in esame secondo l'equazione:

$$\frac{V_{vuoti}}{V_{tot}} = V_a + \frac{V_c}{V_{tot}} = 1 - V_R/V_{tot}$$

I pori possono essere classificati come:

- micropori: diametro inferiore a 0.002 mm;
- mesopori: diametro compreso tra 0.002 e 0.05 mm;
- macropori: diametro superiore a 0.05 mm.

A parità di porosità totale, un materiale è meno resistente (al gelo, per esempio) tanto più piccole sono le dimensioni dei pori. Il calcolo della porosità relativa è la differenza di peso tra un campione di materiale allo stato secco e saturo di acqua; la differenza tra il peso secco e quello umido rappresenta il volume dei vuoti accessibili.

Bisogna considerare che il volume dei vuoti accessibili è inferiore al reale numero dei vuoti totali, appunto perché i pori chiusi non vengono interessati dall'acqua. In generale tutti i

materiali da costruzione sono porosi con percentuali in volume dei vuoti differenti: nei laterizi può arrivare al 25-30%, mentre nelle malte/intonaci si va dal 5% al 25% circa [31].

1.6 Tecniche per il calcolo della porosità dei materiali e l'assorbimento di acqua

Esistono differenti procedura per misurare la porosità dei materiali, tra le più note:

- Picnometria;
- Intrusione forzata di mercurio.

Per la misura della capillarità di un materiale vi sono delle normative dedicate:

- UNI EN 15801:2010 – Conservazione dei Beni Culturali-Metodi di prova-Determinazione dell'assorbimento dell'acqua per capillarità;
- UNI 11432:2011 – Beni Culturali - Materiali lapidei naturali e artificiali - Misura della capacità di assorbimento di acqua mediante spugna di contatto.

1.6.1 Procedura Picnometrica

A questa tecnica è dedicata una raccomandazione UNI Normal (UNI 11060:2003) in cui viene descritto il procedimento per il calcolo della “*determinazione della massa volumica e della percentuale di vuoti*”.

La prima parte della Norma è dedicata alla descrizione della “*determinazione della massa volumica assoluta*” (ρ_{ass}) con il volumenometro di La Chartier. Con questa prima tecnica il campione deve essere macinato e raffinato secondo i requisiti indicati in UNI 2331-2.

In questa condizione i vuoti ancora occlusi all'interno delle particelle del materiale macinato sono trascurabili.

Da questa prima tecnica si desume che:

$$\rho_{ass} = \frac{m - m_0}{(V - V_0) \Delta V}$$

Dove:

- m_0 è la massa iniziale del volumenometro tappato e del liquido densimetrico al livello iniziale V_0 in g;
- m è la massa finale del volumenometro, del liquido densimetrico e del campione di prova, in g;

- V_0 è il volume iniziale del liquido densimetrico nel volumenometro;
- V è il volume finale del liquido densimetrico nel volumenometro, in ml;
- ΔV è l'eventuale termine di correzione del volume letto sul volumenometro, in g/ml.

Il metodo Picnometrico invece non prevede che il campione debba essere macinato. Il calcolo della massa volumica viene desunto dalla differenza tra la massa di un volume di liquido densimetrico e la massa dello stesso volume di liquido diminuita della massa di liquido spostata dal volume del materiale in analisi.

Quindi il procedimento può essere espresso dalla seguente equazione:

$$\rho_{ass} = \frac{(m_1 - m_p) \cdot \rho_L}{(V_p \cdot \rho_L) - (m_2 - m_1)}$$

Dove:

- m_p è la massa del picnometro vuoto, in g;
- m_1 è la massa del picnometro con il campione, in g;
- m_2 è la massa del picnometro con il campione e con il liquido densimetrico, in g;
- V_p è il volume del picnometro, in ml;
- ρ_L è la massa volumica del liquido densimetrico alla temperatura della prova, in g/ml.

1.6.2 Intrusione forzata di Mercurio

Questa tecnica si basa sull'impiego di Hg, la cui caratteristica è la “non bagnabilità” per tanto non tenderà ad essere assorbito per capillarità dai materiali porosi. Attraverso una pressione esterna inversamente proporzionale ai raggi dei pori, il mercurio viene introdotto all'interno del materiale.

L'intrusione del mercurio è descritta dalla seguente equazione:

$$r = -2\gamma(\cos\theta)/P$$

Dove:

- P è la pressione;
- R è il raggio dei pori;
- γ è la tensione superficiale;
- θ è l'angolo di contatto del mercurio;

Da questa tecnica è possibile desumere sia la distribuzione dimensionale dei pori, sia la superficie specifica.

1.6.3 Determinazione dell'assorbimento di acqua per capillarità secondo la NORMA UNI EN 15801

La Norma definisce il procedimento per calcolare l'assorbimento di acqua da parte di materiali inorganici porosi impiegati nel settore dei Beni Culturali.

La prova consiste nel posizionare i campioni di materiale pre-condizionato su un substrato imbevuto di acqua deionizzata. La superficie di contatto con il substrato dovrà essere pulita ed asciutta prima della prova. Ad intervalli stabiliti si peserà il campione fino a quando il peso non subirà più alcuna variazione. Durante la procedura è possibile calcolare anche il fronte di risalita dell'acqua, misurandolo progressivamente sulle superfici del campione.

La quantità di acqua assorbita dal provino per unità di area (Q_1) al tempo (t_1) è definita dall'equazione:

$$Q_1 = [(m_1 - m_0)/A]$$

Dove:

- m_1 è la massa del campione dopo assorbimento, in g;
- m_0 è la massa iniziale del campione, in g;
- A è l'area del campione, in cm².

1.6.4 Misura della capacità di assorbimento di acqua mediante spugna di contatto NORMA UNI 11432

La Norma descrive un metodo per la determinazione della capacità di assorbimento di acqua di un materiale lapideo in rapporto all'unità di superficie in funzione del tempo. La prova prevede l'utilizzo di una spugna bagnata a contatto con la superficie del materiale.

La spugna di determinate dimensioni definite dalla procedura, deve essere imbevuta di 5 ml di acqua deionizzata e applicata a pressione costante sulla superficie del campione, la spugnetta andrà pesata prima e dopo il contatto.

Il Calcolo della quantità d'acqua assorbita è definito dall'equazione:

$$WA = (P_i - P_f - P_e/S \cdot t)$$

Dove:

- P_i è il peso iniziale, in g;
- P_f è il peso finale, in g;
- P_e è il peso del materiale estraneo (ove necessario), in g;
- S è la superficie di contatto della spugna, in cm^2 ;
- t è il tempo di contatto, in s.

1.7 Il degrado salino

Per degrado salino si intende quando un materiale poroso viene contaminato da specie saline che con il tempo possono causare gravi danni al materiale stesso, fino alla sua totale rottura.

L'origine della presenza di sali nei materiali porosi spesso è da attribuire all'acqua, che funge da veicolo delle specie solubili. È fondamentale prima dell'attuazione di interventi di restauro o manutenzione, definire la causa principale che produce il degrado e quale ne sia l'origine (es: infiltrazioni, assorbimento capillare ecc.) [32] perché se non viene risolta la causa, il problema continuerà a ripresentarsi.

Il deterioramento è generato da alcune proprietà dei sali stessi come la solubilizzazione, cristallizzazione, idratazione e igroscopicità. Questi fenomeni si verificano soprattutto quando il materiale subisce variazioni microclimatiche. Il processo di cristallizzazione dei sali genera stress interni ai pori del materiale, che ripetuti possono produrre disgregazioni, distacchi e fessurazioni. L'entità dei danni che può generare questo fenomeno dipende da differenti fattori come: movimenti dell'acqua, il tipo di specie saline presenti, la morfologia del materiale.

I sali che si possono facilmente trovare all'interno di un materiale sono cloruri, solfati, nitriti e nitrati, questi ultimi sono contaminanti tipici dei terreni di campagna. I solfati invece, essendo igroscopici e di conseguenza capaci di assorbire grandi quantità d'acqua, causano una variazione di tensione interna al materiale fino a provocarne la disgregazione. È da considerare che non sempre la presenza di sali è da attribuire alla risalita dell'acqua, ma a fenomeni quali l'aerosol marino, l'inquinamento atmosferico e trattamenti inappropriati [32-34].

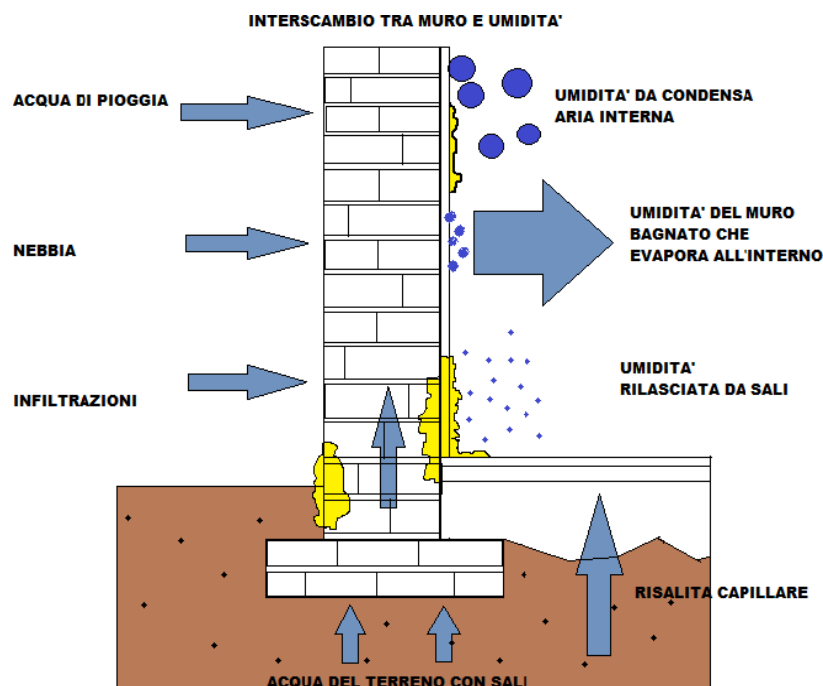


Figura 1: schema grafico del trasferimento di umidità dall'esterno all'interno con trasporto di sali.

1.8 Le specie saline

1.8.1 I sali solubili

Il sale è una molecola formata da due parti dette ioni, una elettricamente positiva e l'altra elettricamente negativa: lo ione positivo di un sale è detto catione, i più comuni sono: Na, Ca, K e Mg; lo ione con carica negativa, invece, prende il nome di anione e i più comuni sono i cloruri (Cl), nitrati (NO₃), nitriti (NO₂) e solfati (SO₄, SO₃).

I sali presentano una struttura cristallina quando sono allo stato solido, in questa fase gli ioni si dispongono in modo da creare un cristallo tenuto assieme da forze di attrazione elettrica. Quando queste forze si indeboliscono o vengono meno, si verifica la trasformazione di fase, con il passaggio da stato solido a stato liquido.

Ugualmente i legami intramolecolari del cristallo di sale, quando vengono in contatto con l'acqua, si rompono liberando ioni. In questo processo si verifica il passaggio del cristallo di sale dallo stato solido a quello liquido. Il fenomeno di solubilizzazione dei sali interessa le specie solubili, mentre quelle insolubili formano cristalli con legami forti e stabili insensibili all'azione solvente dell'acqua.

1.8.2 Caratteristiche dei sali solubili

Solubilizzazione

La solubilizzazione è il passaggio di stato da solido a liquido e si verifica quando le molecole si allontanano l'una dall'altra e le energie attrattive di legame vengono meno. Per ottenere questa rottura dei legami è indispensabile un'energia che in parte viene fornita dal solvente; questo è in grado di rompere i legami preesistenti soluto-soluto e generarne di nuovi soluto-solvente.

L'acqua, considerata un solvente polare, presenta delle zone di parziale carica positiva e altre di parziale carica negativa; questa caratteristica è tipica dei dipoli elettrici che hanno appunto un'estremità positiva (H^+) ed una negativa (O^-).

Tra le molecole di acqua e gli ioni del cristallo di sale avviene un'interazione: lo ione negativo viene attratto dall'estremità positiva (H^+) della molecola di acqua e lo ione positivo viene attratto dalla parte negativa (O^-) della stessa.

Inoltre l'acqua presenta un'elevata costante dielettrica, ovvero è in grado di fare da schermo tra cariche positive e negative del soluto disciolto nel solvente, diminuendo la tendenza delle molecole a riassociarsi.

La solubilità di una sostanza è quindi la quantità di soluto assorbibile da una determinata quantità di solvente. Una data quantità di solvente sarà in grado di contenere disciolta una precisa percentuale di soluto, oltre la quale il soluto si manifesterà come precipitato. A questo punto il solvente non sarà più in grado di sciogliere altro soluto e la soluzione si dirà satura.

Nel caso in cui da una soluzione satura evapori acqua, la soluzione si dirà *sovra-satura*, cioè il sale si troverà in difetto di solvente, per tanto sarà portato a generare dei cristalli solidi.

Ogni specie salina è caratterizzata da un proprio grado di solubilità che può essere soggetto all'influenza della temperatura.

Questa caratteristica influisce nella dislocazione dei sali nel sistema poroso di un materiale: i cloruri si dispongono verso la superficie, dove danno origine a cristalli, mentre nitrati e solfati, che presentano un alto grado di igroscopicità, tenderanno a mantenere lo stato liquido, specialmente in condizioni di elevata umidità relativa (U.R.).

Un materiale poroso, ha un proprio equilibrio idrico, ossia la quantità di acqua che entra, esce per evaporazione dalle superfici a contatto con l'aria.

Quindi i sali, veicolati dall'acqua, vengono trasportati nel mezzo fino alla superficie dove l'H₂O della soluzione evapora, lasciandoli in forma cristallina.

La quantità di fuoriuscita di soluzione salina dal materiale dipende da diversi fattori:

- la quantità d'acqua disponibile che, proveniente dall'esterno, penetra entro il materiale in ogni momento;
- le caratteristiche del materiale in quel punto, ossia la porosità e la permeabilità;
- la forza di risalita indotta dalla capillarità.

La formazione di cristalli di sali, è determinata dal fattore di equilibrio dinamico tra la quantità di soluzione salina in uscita in una precisa area e la quantità di evaporazione in quella medesima area.

Quando prevale la manifestazione di soluzione salina, si avrà la formazione di cristalli di sali, sotto forma di *efflorescenze* sulla superficie. Nel caso opposto, in cui sia prevalente il fenomeno di evaporazione dell'acqua, i cristalli di sale si formeranno all'interno del materiale, otturando i pori e dando origine a *sub-efflorescenze* e *cripto-efflorescenze*.

I cristalloidrati

La categoria dei "cristalloidrati" comprende quelle sostanze che hanno la capacità di legare al loro reticolo cristallino un certo numero di molecole di acqua. La quantità di molecole di H₂O che un cristallo idrato può attrarre è influenzato dalla temperatura e dall'U.R dell'ambiente.

I cristalloidrati sono strutture metastabili, cioè sono capaci di variare repentinamente la loro forma e il volume; questo fenomeno, che avviene a seguito di idratazione-disidratazione, prende il nome di ri-cristallizzazione. La ri-cristallizzazione comporta una fase di dilatazione del volume, notevolmente pericolosa quando la soluzione di sali è penetrata nella porosità di un manufatto artistico [35-39]. Le ripetute dilatazioni di volume producono degli stress nel materiale, causandone la rottura di porzioni anche macroscopiche.

Igroscopicità

L'igroscopicità è la proprietà dei sali di assorbire umidità dall'aria, essa viene calcolata misurando la quantità di acqua che un materiale completamente secco, posto in un'atmosfera satura di umidità, assorbe ad una temperatura (T°). I sali igroscopici assorbono il vapore acqueo presente nell'aria, attirando le molecole di acqua mediante un fenomeno di attrazione molecolare di superficie che prende il nome di *adsorbimento*.

L'igroscopicità, caratteristica di ogni specie salina, può causare la presenza di acqua in un materiale senza che vi siano apparentemente delle fonti di umidità evidenti. L'evaporazione dell'acqua dalla soluzione in cui sono disciolti i sali produce la cristallizzazione di questi ultimi; al contrario, quando la struttura cristallina igroscopica assorbe molte molecole di acqua, avviene il processo inverso, si verifica quindi la *deliquescenza* del cristallo.

1.8.3 Principali specie di sali

Le principali famiglie di sali che possiamo trovare implicate nel degrado dei materiali porosi sono: cloruri, solfati, nitrati e carbonati (quest'ultimi parzialmente solubili in acqua).

Cloruri

I sali cloruri derivano dall'acido cloridrico e si presentano come molecole di dimensioni ridotte, mobili, fortemente igroscopiche. Il comune cloruro di sodio (NaCl), si può trovare nell'aerosol marino caratteristico delle aree costiere. Questo sale rientra nella categoria dei cristalli Ionici la cui struttura è costituita da cationi ed anioni disposti in modo da creare un reticolo cristallino. Le forze di attrazione elettrostatica che si sviluppano tra le cariche positive (cationi) e quelle negative (anioni), stabilizzano la struttura e determinano il legame ionico.

NaCl presenta un'alta solubilità in acqua; tuttavia, l'influsso della temperatura (T°), non determina variazioni significative a detto processo: da 35,7 g/100 ml d'acqua a 0°C a 39,12 g/100 ml a 100°C .

Il cloruro di sodio ha un'elevata pressione di cristallizzazione; quando imbibisce un materiale, in presenza delle giuste condizioni climatico - ambientali, cristallizza in strati ripetuti, disgregando completamente il manufatto [39].

Il cloruro di calcio $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (gesso) ed il cloruro di magnesio $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sono sali caratterizzati da una notevole igroscopicità che ne induce la totale deliquescenza. La costante forma liquida permette loro di penetrare in profondità nelle murature divenendo causa della presenza di acqua, che mantiene a livelli elevati l'umidità residua del materiale.

Solfati

I solfati ed i solfiti vengono definiti sali dello zolfo perché derivano dall'acido solforico.

I solfati sono i sali maggiormente diffusi e presentano molecole più grandi di tutte le altre specie; appaiono polverulenti, di colore biancastro e con strutture ramificate in aghi cristallini facilmente riconoscibili.

La pericolosità maggiore è la capacità di ricristallizzare con diverse quantità di acqua e a diverse temperature che consente loro, ad ogni cambiamento termico, una modifica di volume tale da provocare ingenti danni al materiale [41-43].

Nitrati

I nitrati sono definiti sali dell'azoto perché derivano dall'acido nitrico e dall'acido nitroso; sono molecole di dimensioni ridotte, con alta solubilità in acqua e facilmente veicolabili dai fluidi. Quest'ultima caratteristica permette loro di seguire la disponibilità di acqua e di colonizzare facilmente le strutture murarie. La formazione di nitrati avviene in presenza di sostanze organiche in decomposizione. Le loro caratteristiche pressioni di ricristallizzazione, che raggiungono anche i 400 kg/cm², li rendono particolarmente dannosi.

Carbonati

Sono considerati carbonati i sali dell'anidride carbonica derivati dall'acido carbonico debole (H₂CO₃). Essi comprendono il carbonato di calcio, che rientra nella categoria dei carbonati insolubili, il carbonato di potassio (K₂CO₃, noto anche come Potassa) e quello di sodio, noto come soda comune o Thermonatrite, (Na₂CO₃ · H₂O), che appartengono al gruppo di quelli solubili.

Quest'ultimo è caratterizzato da una solubilità in acqua di 22 gr/100 ml a 23° C. Inoltre, a determinate condizioni di U.R e T°, in seguito ad adeguata idratazione, è un sale fortemente espansivo: provoca cioè la reazione chimica di seguito indicata, ottenendo una variazione di volume del 261%.



1.9 Materiali per la pulitura

Il problema della presenza di sali all'interno di un materiale poroso viene affrontato a due livelli: il primo mira a limitare il fenomeno di risalita capillare attraverso interventi strutturali, che isolino i materiali porosi dal possibile contatto con il terreno e/o dalle infiltrazioni. Il secondo livello invece riguarda la bonifica dei materiali ormai contaminati da sali, attraverso applicazioni di impacchi [44,45].

1.9.1 Impacchi assorbenti

La tecnica dell'impacco è molto diffusa nel settore del restauro. Gli impacchi sono composti da acqua deionizzata ed un ispessente o supportante, e vengono applicati a contatto della superficie contaminata, preventivamente ricoperta da uno strato di carta giapponese. Quest'ultima è una carta prodotta in origine in Giappone, con fibre naturali, quali Gampi, Kozu, Mitzumata. Questa può essere di differente spessore in base all'operazione che si vuole attuare; in commercio si trova dai 6 g/mq (la più fine), fino a 40 g/mq.

I materiali adsorbenti più diffusi sono:

- Polpa di cellulosa;
- Argille [46] (Sepiolite, Bentonite, Attapulgit);

La polpa di cellulosa

La polpa di cellulosa nasce come materiale utilizzato nelle cartiere per la produzione di carta, ma, per le sue caratteristiche, viene impiegata nelle fasi di restauro per la pulitura [47-49].

Questo materiale viene venduto anidro e si presenta come una soffice polvere di colore bianco.

Al fine dell'applicazione deve essere addizionato all'acqua o ad altri liquidi, per ottenerne un impasto molle e facilmente maneggiabile. La consistenza morbida e la capacità di assorbire acqua la rendono idonea per la pulitura di superfici artistiche come affreschi e materiale lapideo in generale.



Figura 2: impacco di Polpa di cellulosa secco dopo trattamento.

Una volta asciutto l'impacco di polpa di cellulosa acquista una consistenza compatta, facilmente removibile dalla superficie trattata.

Di seguito sono elencate le caratteristiche chimico-fisiche della polpa di cellulosa (Scheda tecnica **Allegato 1**).

Tabella 1: caratteristiche chimico-fisiche della polpa di cellulosa (scheda tecnica gentilmente concessa da ANTARES srl).

Contenuto in cellulosa	99,5% (c.a. 90% in α cell.)
Grado di bianco	90%
Diametro fibra	20 μm
Lunghezza media fibra	300 μm
Umidità alla produzione	$5 \pm 1\%$
pH	6 ± 1
Calcio	0,03%

Le Argille

La sepiolite [50,51] è un'argilla della famiglia dei Fillosilicati. Questa sostanza ha un forte potere solvente; allo stato anidro si presenta come una fine polvere.

Di seguito si elencano le principali caratteristiche delle argille:

- le particelle che le compongono hanno una granulometria minima che permette loro di penetrare nel substrato trattato;
- necessitano di acqua per essere impastate e poter aderire alla superficie da trattare;
- asciugano velocemente diventando nuovamente polverose;
- disidratandosi si ritirano e si distaccano dalla superficie, interrompendo il flusso di assorbimento.

In Tabella 2 sono riportate le caratteristiche chimico-fisiche della sepiolite.

Tabella 2: caratteristiche chimico-fisiche della sepiolite (scheda tecnica gentilmente concessa da ANTARES srl).

Formula	$\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Assorbimento acqua in %	150
Umidità %	8
Densità apparente g/l	560
pH	8,5
Superficie m ² /g	220

Miscela di due assorbenti

Al fine di sfruttare al meglio le caratteristiche dei due adsorbenti, è prevista una miscela di sepiolite e polpa di cellulosa [50,51] con percentuali del 50%.

Questo impasto presenta dei vantaggi:

- mantiene una certa quantità di acqua;
- ritarda l'essiccamento e il distacco dalla superficie.

L'impacco presenta, tuttavia, lunghi tempi d'azione e va rinnovato ogni 3-5 giorni; ciò comporta rallentamenti nelle procedure di restauro che seguono la fase di pulitura.

Esistono anche casi dove i due materiali vengono applicati stratificati, al fine di migliorarne le qualità estrattive [52].

1.9.2 Preparazione e applicazione dell'impacco

Preparazione dell'impacco

In un apposito recipiente pulito (non contaminato da impurità, soprattutto si tipo salino), si miscelerà l'ispessente (polpa di cellulosa, sepiolite o entrambe) con acqua distillata ottenendo un impasto della consistenza necessaria all'applicazione.

La miscela dovrà essere sufficientemente morbida e malleabile da permetterne l'applicazione sulla superficie verticale, evitando il percolamento di acqua sull'area sottostante la parte trattata.

Per preservare maggiormente la superficie circostante è possibile applicabile una fascia assorbente di circa 10 cm di larghezza che dovrà essere realizzata con lo stesso materiale dell'impacco, ma con minor quantità di acqua distillata ottenendo così un supporto di contenimento con capacità assorbenti elevate.

Applicazione dell'impacco sulla superficie

Prima dell'applicazione dell'impacco è bene proteggere la superficie con un film di carta giapponese, specie in caso di dipinti murali.

La massa dell'impacco si applica con il dorso della mano, usato come una spatola *“per uno spessore di circa 1 cm, e successivamente lisciato con spatoline facendolo ben aderire al supporto”* [20].

L'impacco verrà lasciato agire per un periodo di tempo valutato preventivamente dai test di prova, (dalle 24 ore a più giorni).

Nel caso la contaminazione salina sia molto radicata e l'applicazione di un solo impacco non dia risultati soddisfacenti, si può programmare un'azione a ripetizione.

Le tempistiche di asciugatura del materiale adsorbente sono determinate dalle condizioni climatiche in cui si sta operando: all'aperto, le variazioni potrebbero causare alterazioni sul tenore di umidità dell'impacco, provocando l'inversione del gradiente tra muratura ed impacco.

Questo processo causa un fenomeno detto *blackflush*, una sorta di “*risacca*” delle specie saline estratte [20]. La pericolosità del fenomeno di *blackflush* può essere evitata applicando una pellicola trasparente sull'impacco, così da limitare i contatti con l'ambiente esterno ed evitare una veloce evaporazione dell'acqua presente nell'assorbente.

Recenti studi sull'impacco di polpa di cellulosa hanno dimostrato che l'applicazione manuale produce una limitazione nella capacità estrattiva in quanto la pressione esercitata causa la disposizione delle fibre di cellulosa parallele alla superficie.

Per ovviare a questo problema è stata proposta un'applicazione utilizzando uno spruzzatore ad aria compressa che pone le fibre di cellulosa perpendicolarmente alla superficie da trattare. Questa tecnica permette di mantenere costante lo spessore dell'impacco e di velocizzare la procedura, in quanto può ricoprire fino a 2 m² al minuto [53].

Eliminazione dell'impacco e risciacquo della superficie

Terminato il tempo di applicazione, l'impacco viene rimosso; successivamente viene eseguito un lavaggio delicato della superficie sottoposta a trattamento, con acqua distillata, per eliminare dalla superficie residui del materiale adsorbente ed eventuali sali.

Le operazioni di estrazione sono seguite da analisi sull'impacco atte a valutare la percentuale di sali solubili presenti, e da indagini visive sulla superficie trattata, con l'ausilio di lenti di ingrandimento e di lampade a fluorescenza U.V., vengono anche condotte misure di conduttività sia sulle superfici pulite che sugli impacchi al fine di relazionare un certo valore di conducibilità alla percentuale di sale presente [53].

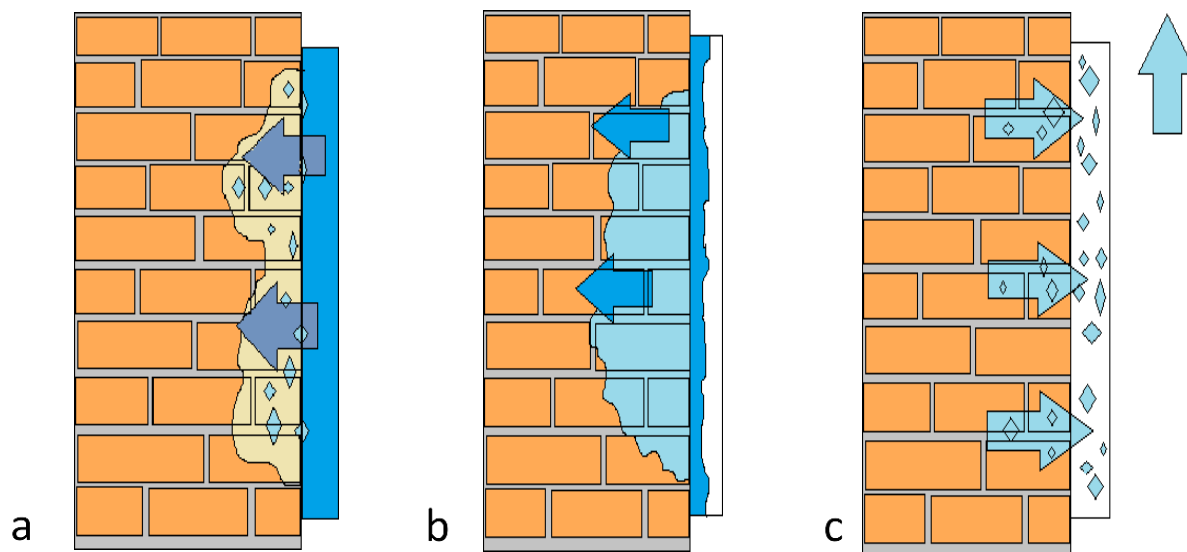


Figura 3: impacco applicato con rilascio di acqua alla superficie(a); dissoluzione dei sali nel materiale (b); richiamo dei sali nell'impacco ed evaporazione dell'acqua (c).

1.9.3 Metodo estrattivo ad aspirazione

Le applicazioni di impacchi assorbenti in talune casistiche devono essere ripetute più volte e la forza attrattiva che esercitano interessa solo i sali disposti nel primo strato del materiale. Pertanto si è voluto studiare e sviluppare un metodo estrattivo ad aspirazione [1,2] che permetta di velocizzare la procedura di pulitura e possa veicolare maggiori quantità di sali verso la superficie. Il metodo è stato oggetto di procedura brevettuale a livello internazionale (G. Torrielli, L. Gaggero, M. Ferretti, “*Apparatus and method for treatment of porous materials*”, International patent PCT/IB2015/055129)

[1]. La tecnica permette di richiamare all'esterno i sali disciolti attraverso l'applicazione di un'aspirazione. L'apparato è composto da una pompa che genera un flusso variabile da 15 Nm³/h a 38 Nm³/h a cui è collegata mediante un tubo una bocchetta rigida. All'interno di questa è presente un filtro di spugna che ha una doppia funzione: ammortizzamento della pressione impartita alla bocchetta per aderire alla superficie e serbatoio di raccolta dei sali estratti

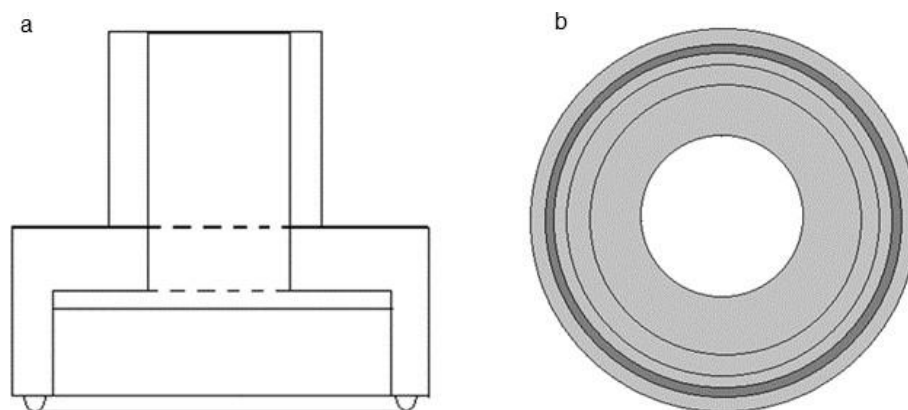


Figura 4: sezione laterale della bocchetta (a); sezione basale (b).

Procedura di dissalazione

La procedura prevede una prima fase in cui la superficie da trattare viene vaporizzata con acqua deionizzata per mandare in soluzione i sali presenti; nel caso la superficie sia dipinta o manifesti un degrado avanzato è bene posizionare un foglio di carta giapponese sul materiale prima di qualsiasi operazione. Una volta che i sali saranno in soluzione verrà applicata la bocchetta di contatto ed azionata la pompa. In questa fase la soluzione di acqua e sale verrà richiamata in superficie e concentrata nel filtro di spugna.

Questa operazione permette di veicolare anche le specie saline disposte maggiormente in profondità [2]. La quantificazione dei sali estratti viene condotta mediante misure di conducibilità sulle spugne utilizzate.

Il range della pompa permette di applicare la portata che si ritiene più consona al tipo di substrato: un flusso maggiore genererà una depressione maggiore e anche una più rapida asciugatura della superficie, mentre una portata limitata ($0,25 \text{ m}^3/\text{min}$) manterrà i sali maggiormente in soluzione e la veicolazione avverrà più lentamente.

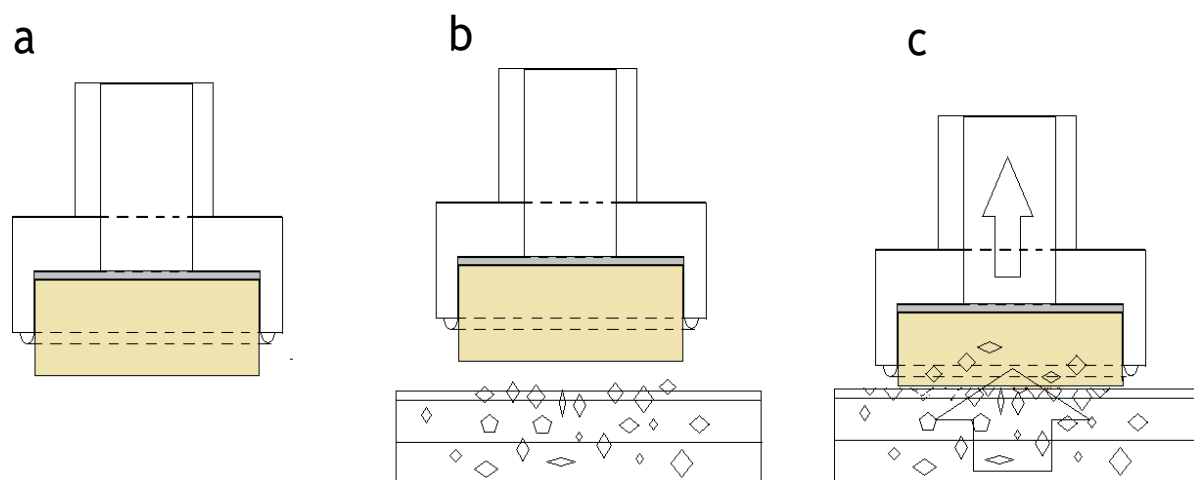


Figura 5: sezione laterale con spugna (a); sezione laterale a contatto con la superficie e i sali (b); schema dell'estrazione dei sali (c).

2. Parte sperimentale

La parte sperimentale è stata suddivisa in due fasi: la prima condotta in laboratorio su campioni di materiale contaminato con sali e sottoposto a pulitura con la tecnica dell'impacco a base di polpa di cellulosa e con il metodo estrattivo ad aspirazione. Questo ha definito un metodo standard per la quantificazione dei sali entro i materiali. La fase successiva ha previsto l'applicazione del metodo estrattivo ad aspirazione a due casistiche architettoniche: una di proprietà privata e l'altra sottoposta a vincolo di tutela. Il lavoro ha permesso di ottenere risultati sugli effetti di pulitura delle due tecniche, oltre ad ottimizzare la procedura del metodo oggetto di studio.

La descrizione delle tecniche strumentali impiegate per il controllo dei risultati (Microscopia Ottica LOM, Microscopia a Scansione Elettronica SEM con detector EDS e Diffrazione XRD) e la bibliografia di riferimento sono riportate nel **Capitolo supplementare II nella Parte D-Allegati e Capitoli aggiuntivi**).

2.1 Preparazione dei campioni

Per la parte di attività svolta in laboratorio sono stati scelti campioni di materiale poroso quali:

- Intonaci e intonaci affrescati;
- Laterizi;
- Lapideo naturale, Arenaria macigno.

2.1.1 *Intonaci e intonaci affrescati*

Studiando i materiali impiegati nel passato per la realizzazione di opere d'arte architettoniche [54], sono stati presi in considerazione gli intonaci. Gli intonaci hanno sempre avuto un ruolo di "finitura" dei paramenti murari, pertanto risentono della risalita capillare che avviene nelle murature.

Sono stati realizzati campioni di intonaco con una miscela di sabbia di fiume (60% in peso) e grassello di calce come legante (40% in peso); l'impasto così preparato è stato inserito in stampi circolari (diametro 7 cm, spessore 15 mm), ottenendo campioni omogenei e riproducibili.

Una parte di questi intonaci sono stati "finiti" con la tecnica dell'affresco [55], che ha previsto l'applicazione di una sospensione di pigmento di terra d'ombra bruciata e acqua sull'intonaco

ancora umido. I campioni ad affresco sono stati realizzati per valutare i possibili danni riscontrabili dall'uso del metodo estrattivo ad aspirazione sulla pellicola pittorica.

2.1.2 Laterizi

Per i laterizi sono stati scelti due impasti differenti sia per colore, quindi per la percentuale di ossido di ferro presente, sia per la porosità. Il primo laterizio presenta un colore rosso più intenso e una matrice compatta caratterizzata da inerti fra cui quarzo; il secondo invece ha un colore più chiaro dovuto ad una più bassa percentuale di ossido di ferro; nell'impasto di possono riconoscere aggregati di dimensioni ridotte e alcuni vuoti (Figura 7 dx). Per ogni tipologia di laterizio sono stati realizzati dei provini di 5x5x3cm.

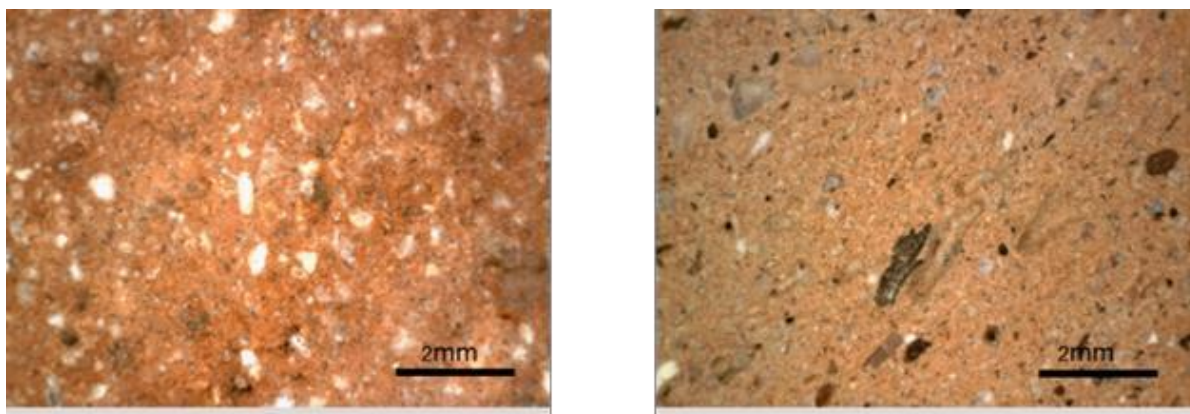


Figura 6: immagine LOM del campione di laterizio rosso (a sinistra); immagine LOM del campione di laterizio chiaro (a destra).

2.1.3 Lapideo

Il materiale lapideo naturale considerato per le prove di pulitura è l'Arenaria Macigno. Questo litotipo è una roccia sedimentaria che si presenta in una successione di strati di granulometria variabile, generalmente da grossa (1-1/2 mm) a media (1/2-1/4 mm) a fine (1/4-1/16 mm). Rientra nelle arenarie torbiditiche, composta principalmente da quarzo e feldspato, calcite secondaria e fillosilicati. È caratterizzata da una porosità inter granulare e intra granulare, la porosità aperta è del 1,9 % in volume. L'arenaria quando è fresca mostra una colorazione grigio-azzurro, che può passare a grigio-giallastra a seguito di fenomeni di alterazione.

I campioni utilizzati per le prove hanno dimensioni di 5x5x2,5 cm.

2.1.4 Caratterizzazione dell'assorbimento capillare

Gli intonaci e i laterizi di cui non si avevano informazioni sulla porosità intrinseca sono stati sottoposti a prove per determinare l'assorbimento di acqua secondo le disposizioni UNI NORMAL.

L'Assorbimento per spugna di contatto è stato stabilito secondo quanto disposto dalla NORMA UNI 11432; le prove sono state ripetute tre volte su cinque campioni, per ottenere una media dei risultati e limitare l'errore.

Per prima è stata calcolata la WA quantità di acqua assorbita dal campione in rapporto al tempo.

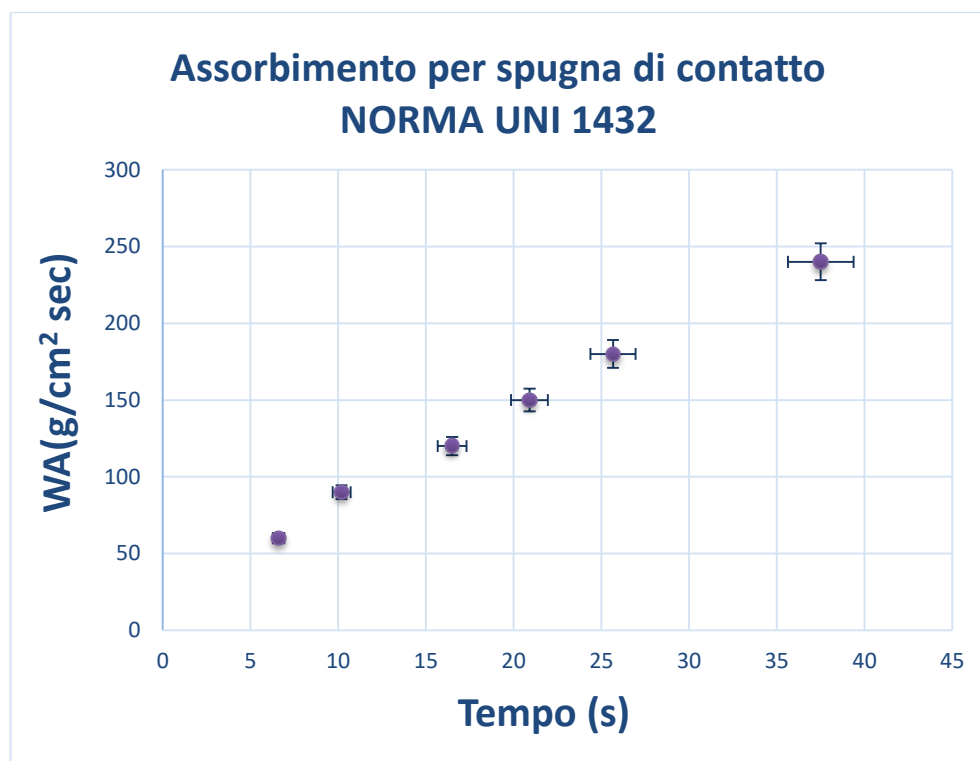


Grafico 1: WA calcolata in rapporto al tempo su campioni di intonaco.

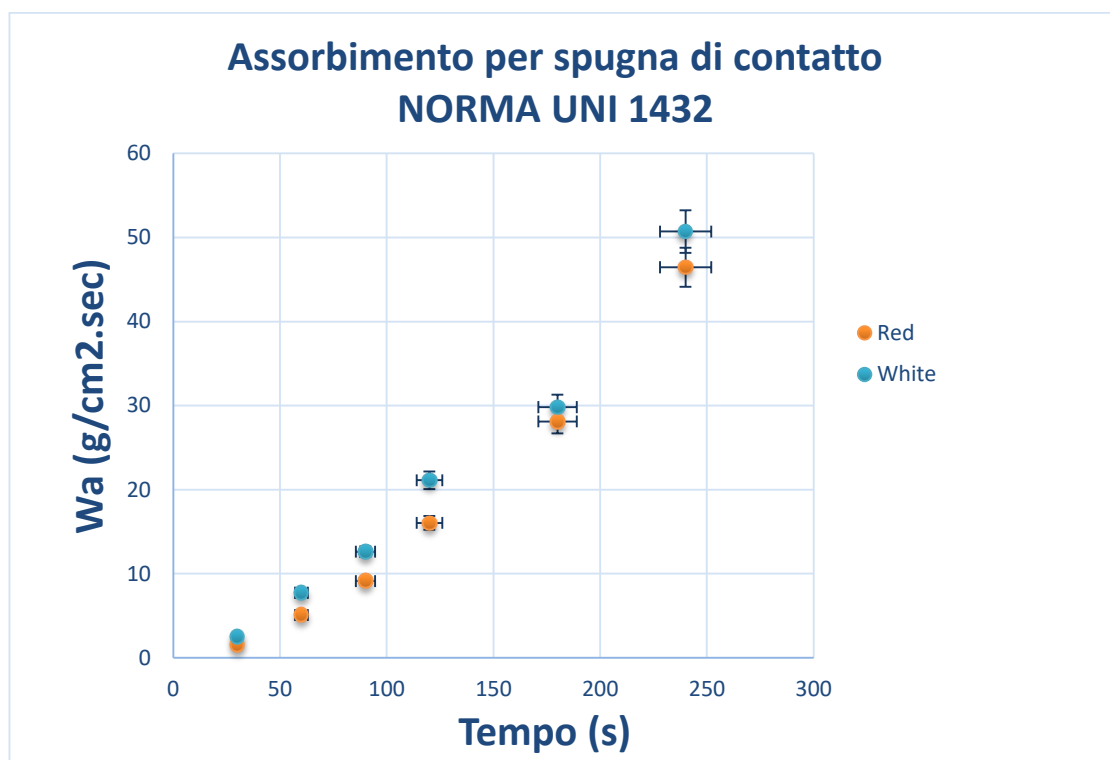


Grafico 2: WA calcolata in rapporto al tempo su campioni laterizio rosso e chiaro.

Il Grafico 2 riferito alle prove eseguite sui due tipi di laterizio, (rosso e chiaro) è visibile come quello rosso presenti un assorbimento leggermente inferiore al tipo chiaro.

L'Assorbimento Capillare (AC) è stato stabilito secondo quanto disposto dalla NORMA UNI EN 15801 “Metodo per la determinazione dell’assorbimento dell’acqua per capillarità di materiali porosi inorganici, utilizzati per i beni culturali”.

L’analisi vuole determinare la quantità di acqua e la velocità con cui il materiale preso in esame, la assorbe per capillarità. I campioni sono stati preventivamente essiccati a massa costante in un forno ventilato a 60° C, per 24 ore.

Nel recipiente di prova è stato inserito uno strato di 5 mm di cotone idrofilo, imbevuto di acqua deionizzata, fino alla totale saturazione. Il livello dell’acqua è stato mantenuto costante al limite superiore dello strato di cotone, aggiungendo acqua quando necessario.

Per la determinazione della curva di assorbimento dell’acqua per capillarità i valori calcolati di Q_1 (quantità di acqua assorbita dal provino per unità di area, espresso in Kg/m^2) sono riportati in grafico come funzione della radice quadrata del tempo $t_1^{1/2}$ (espresso come $\text{s}^{1/2}$).

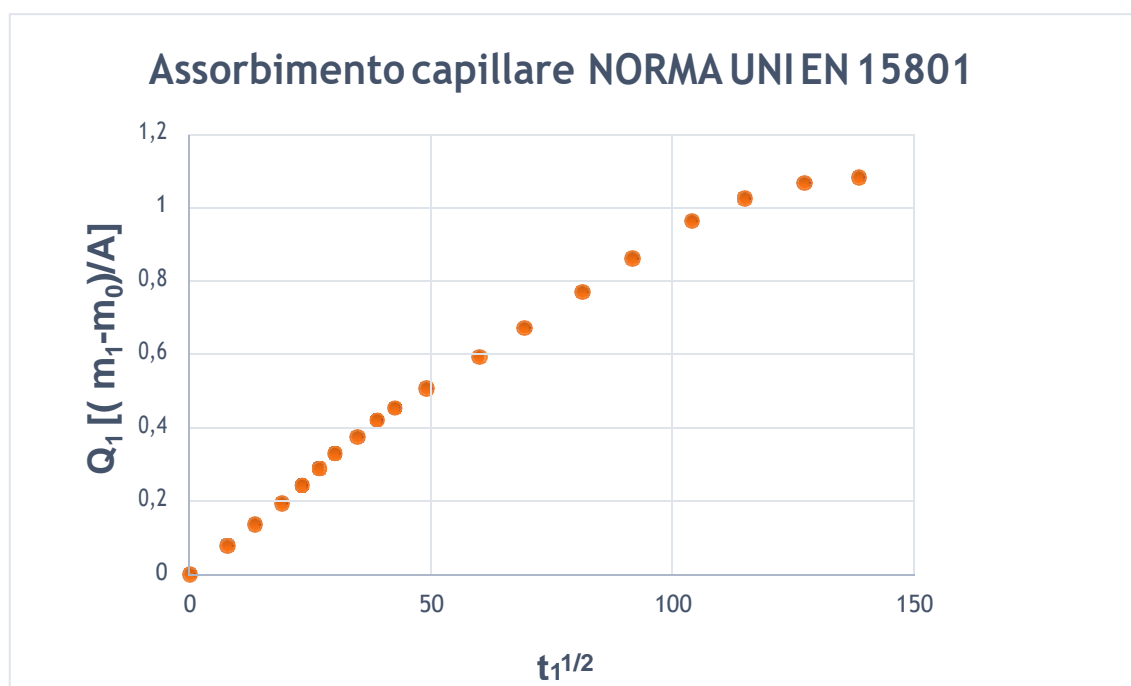


Grafico 3: Assorbimento capillare (AC) di campioni di intonaco.

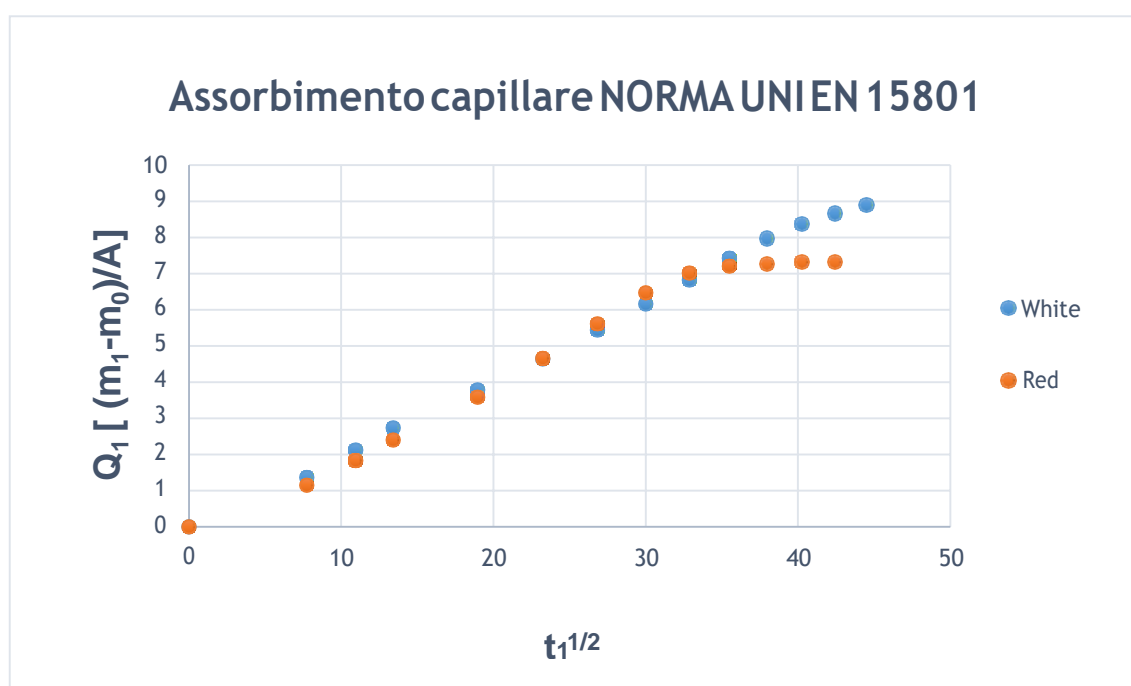


Grafico 4: Assorbimento capillare (AC) delle due tipologie di laterizio.

Il Grafico 4 riferito all'assorbimento capillare condotto sui due tipi di laterizi, ha confermato ciò che in precedenza era già stato visto con l'assorbimento mediante la spugna di contatto: il campione di laterizio rosso presenta una capacità di assorbimento inferiore rispetto al tipo

chiaro. Dal grafico si evince come il campione di laterizio rosso (red) raggiunga la saturazione prima del chiaro (white).

2.1.5 Inquinamento in laboratorio

Una volta definite le proprietà di assorbimento capillare dei materiali è stata condotta la fase di inquinamento salino per ottenere differenti livelli di degrado. Sono state considerate due metodiche per la contaminazione da sali solubili, una definita dalla NORMA UNI EN 12370 che prevede la totale immersione dei campioni in una soluzione nota e una procedura che invece prevede l'immersione parziale del provino [56-58]. Le due metodiche sono state provate e comparate, per valutare gli effetti di ognuna e scegliere quale potesse essere la migliore per i fini dello studio in oggetto. Inoltre sono state utilizzate delle soluzioni con due concentrazioni differenti: una soluzione satura e una al 5 % in peso.

Metodo Immersione totale

La procedura ha previsto quattro fasi:

- pre condizionamento dei campioni;
- immersione nella soluzione;
- asciugatura;
- raggiungimento temperatura ambiente:

Il pre trattamento dei campioni è avvenuto in stufa a 105°C fino al raggiungimento del peso costante; successivamente sono stati posizionati in un recipiente con la soluzione salina nota e ricoperti con essa fino a 8 mm sopra il materiale. L'immersione ha avuto durata di 2 ore a 20°C a cui è seguita la fase di asciugatura in stufa a 105°C per 15 ore. Una volta asciutti i campioni sono stati portati a temperatura ambiente in camera essiccante.



Figura 7: campioni di intonaco immersi nella soluzione salina.

Metodo Immersione parziale

L'immersione parziale [56-58] ha previsto le stesse fasi di quella totale, variando solo la procedura di contaminazione con la soluzione. Questa metodica è stata poi scelta per tutti i campioni in oggetto in quanto ricrea maggiormente le condizioni che si verificano in ambiente reale.

I campioni sono stati condizionati in stufa a 105°C fino al raggiungimento del peso costante. Successivamente i campioni sono stati posizionati in una vasca con la soluzione salina che ha raggiunto 10% dell'altezza di ogni provino. L'assorbimento capillare ha avuto durata di 12 ore a condizioni ambiente controllate (27°C e 80% di Umidità relativa). In seguito i campioni sono stati posizionati in stufa a 105°C per 15 ore. Una volta asciutti sono stati posizionati in camera essiccante fino a raggiungimento della temperatura ambiente.

La procedura è stata ripetuta due volte per le soluzioni sature e tre volte per le soluzioni a 5% (in peso).

La necessità di eseguire un ciclo contaminante in meno per le soluzioni sature è stata definita a seguito di prove preliminari con le tre specie saline scelte: NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂.

È stato riscontrato che la ripetizione dei cicli contaminanti con il Na₂SO₄ ha prodotto rotture nei provini già dopo il secondo ciclo. In Figura 8 è visibile l'azione degradativa del Na₂SO₄ su campioni di intonaco affresco: il campione a sinistra presenta la superficie ricoperta di efflorescenze e perdita di materiale dopo 3 cicli inquinanti; dopo 2 ripetizioni il campione presenta alcune fratture lungo il perimetro (centro), mentre con un solo trattamento il campione appare integro (destra).



Figura 8: campioni di intonaco affresco contaminati con Na₂SO₄, dopo 3 cicli (sx); dopo due cicli (centro); dopo 1 ciclo(dx).

2.1.6 Le specie saline considerate

NaCl e CaCl₂

Il cloruro di sodio e di calcio sono sali della famiglia dei cloruri. Il NaCl è il sale tipico degli ambienti costieri, dove l'aerosol marino agisce fortemente. La U. R di equilibrio di questo sale è del 76% a 20-25°C, quindi può cristallizzare spesso in quanto non è difficile che la U.R ambientale scenda al di sotto. La forza di cristallizzazione di questo sale è molto elevata (55N/mm²) [39], si ritiene che ripetuti cicli di cristallizzazione/dissoluzione creino accumuli di cristalli di NaCl, che portano a sviluppare delle modifiche al comportamento idrico dei capillari del materiale. Il NaCl presenta una solubilità in acqua di 358g /L a 19,85°C.

Il CaCl₂ è caratterizzato da un alto grado di solubilità (740 g/L a 19,85° C), è un sale di calcio dell'acido cloridrico; è caratterizzato da una forte igroscopicità che attrae l'acqua della U.R ambiente e provoca il ristagno di umidità nei materiali porosi, che appariranno sempre bagnati.

Na₂SO₄

Il solfato di sodio è composto da due molecole di Na e una dello ione solfato (SO₄). In base alle condizioni ambientali, temperatura (T°) e umidità relativa (U.R) può cristallizzare in tre forme cristalline di cui due idrate che legano sette o dieci molecole di acqua:

- Na₂(SO₄) fase anidra detta thenardite
- Na₂(SO₄) · 7H₂O (fase epta-idrata)
- Na₂(SO₄) · 10 H₂O fase deca-idrata detta Mirabilite

La differenza tra la fase anidra e deca-idrata provoca un aumento di volume fino al 315%, inoltre questo sale può cristallizzare in fasi differenti (differente volume) anche a temperature vicino a quella ambiente: il passaggio da thenardite a mirabilite può avvenire tra i 20°-35°C con una U.R tra 72% -85% [62-65]. La sua solubilità in acqua è di 439,9 g/L a 33,5°C.

Questi tre sali sono stati considerati in quanto sovente possono essere presenti in una situazione di degrado in ambiente reale, causando differenti tipi di danno. L'impiego di tre tipologie differenti è dovuta alla necessità di testare l'efficacia dei metodi di pulitura in esame su molteplici casistiche di degrado e valutarne l'interazione con le specie saline.

2.2 Metodi di pulitura a confronto

Dopo il processo di contaminazione salina mediante immersione parziale i campioni sono stati sottoposti a due differenti tipi di pulitura: impacco con polpa di cellulosa e con il metodo estrattivo oggetto dello studio. I risultati ottenuti sono stati comparati al fine di valutare quale pulitura risultasse migliore in relazione al tipo di specie salina.

La scelta di comparare il metodo estrattivo all'impacco a base di polpa di cellulosa è dovuto al largo impiego di quest'ultima nel settore del restauro. La polpa di cellulosa ha caratteristiche chimico-fisiche (si veda Allegato 1) che la rendono un eccellente supportante per solventi, miscele e soluzioni impiegate nelle fasi di restauro.

2.2.1 Metodo estrattivo ad aspirazione

Come descritto nel capitolo primo, l'apparato è costituito prevalentemente da una pompa che genera un flusso che va da 15 Nm³/h a 38 Nm³/h. In questo range sono state individuate tre portate: alta (0,50 m³/min), media (0,33 m³/min) e bassa (0,25 m³/min). Ogni portata è stata applicata sui campioni per valutare quale sia più indicata e non provochi danni al materiale. Le tempistiche di applicazione sono state:

- 60 minuti per la portata maggiore (0,50 m³/min);
- 90 minuti per la portata intermedia (0,33 m³/min);
- 120 minuti per la portata inferiore (0,25 m³/min).

Tecnica applicativa

Questo metodo prevede un condizionamento preliminare dei campioni in stufa sino a raggiungimento della massa costante.

Dopo essere stati riportati a temperatura ambiente i campioni sono stati vaporizzati sulla superficie con acqua deionizzata (conducibilità < 2μS) al fine di mandare in soluzione i sali presenti; dopo 3 minuti dalla vaporizzazione è stata applicata la bocchetta con la spugna precedentemente condizionata in acqua deionizzata. Una volta aderita la bocchetta alla superficie con una leggera pressione, è stata azionata la pompa sulle portate definite.

L'intero trattamento è stato suddiviso in cicli di diversi minuti per ogni portata: per il trattamento con la portata alta (0,50 m³/min) i campioni sono stati sottoposti a controllo ed eventuale rivaporizzazione (in caso di asciugatura eccessiva) della superficie ogni 5 minuti, mentre per la portata media (0,33 m³/min) il controllo e rivaporizzazione è avvenuto ogni 7,5

minuti, infine per l'ultima portata, la più bassa ($0,25 \text{ m}^3/\text{min}$) il controllo è avvenuto ogni 10 minuti. I trattamenti sono stati suddivisi in modo differente per avere la stessa portata di flusso generale per ogni range di tempo, cioè $2,50 \text{ m}^3$ di aria aspirata in 5, 7.5 e 10 minuti.

Terminata la pulitura i campioni sono stati posizionati in stufa a 105°C per 15 ore per la fase di asciugatura. Le spugne utilizzate sono state posizionate in 150 ml di acqua deionizzata (conducibilità $< 2\mu\text{S}$) per mandare in soluzione i sali raccolti durante la procedura pulente. Le soluzioni sono state poi filtrate per rimuovere la possibile frazione insolubile e ne è stata misurata la conducibilità mediante un conduttimetro da liquidi.

2.2.2 Impacco di polpa di cellulosa

Serie di campioni uguali a quelli puliti con il metodo sopra descritto sono stati sottoposti a pulitura con impacco di polpa di cellulosa.

Per ogni campione è stata impiegata una miscela di 2g-3g di polpa di cellulosa e 20 ml di acqua deionizzata applicata manualmente sulla superficie da trattare.

Tecnica applicativa

Una volta applicate le compresse di polpa di cellulosa sulle superfici sono rimaste in posa il tempo corrispondente ai trattamenti con il metodo descritto, cioè 60, 90 e 120 minuti, così da poter comparare il potere di rimozione delle due tecniche.

Anche in questo caso a seguito della rimozione degli impacchi i campioni sono stati posizionati in stufa a 105°C per 15 ore per la fase di asciugatura, mentre ogni impacco è stato posto in 150 ml di acqua deionizzata e ne è stata misurata la conducibilità.

2.2.3 Valutazione del contenuto di sali solubili nei substrati mediante analisi conduttimetrica

I due materiali di raccolta dei sali, la cellulosa e le spugne sono state sottoposte ad un'accurata procedura standard che ha previsto il trattamento in stufa per rimuovere la possibile presenza di umidità. Una volta essiccati i materiali sono stati posizionati in 150 ml di acqua deionizzata (conducibilità $< 2\mu\text{S}$) per far andare in soluzione i sali presenti. Le sospensioni sono state lasciate decantare per 24 ore. Successivamente la soluzione è stata filtrata per rimuovere la frazione solida e misurata a $22^\circ\text{-}24^\circ\text{C}$ con il conduttimetro da liquidi (Hanna instruments, HI8733). Ai valori ottenuti è stata sottratta la conducibilità intrinseca del materiale, estrapolata da campioni non inquinati. I valori misurati sono stati correlati con le rette di taratura delle

soluzioni saline precedentemente calcolate. Questo ha permesso di ottenere l'esatta quantità di sali estratti rispettivamente dagli impacchi e dalle spugne.

Di seguito sono riportati in Tabella 3 i valori delle rette di taratura.

Tabella 3: dati riferiti alle rette di calibrazione.

Specie salina	Validità mS	Retta	R²
NaCl	0,57-40,37	$Y=1,5894x$	0,9979
Na ₂ SO ₄	0,83-13,5	$Y=0,5x$	1
CaCl ₂	2,55-18,38	$Y=5,3742x-0,997$	0,9808

La misura conduttimetrica è stata impiegata anche per calcolare la distribuzione dei sali a diverse profondità dei substrati esaminati utilizzando una metodologia innovativa che viene descritta nel Capitolo 4. In quest'ultimo caso le misure condotte sembrano efficaci, ma non è stato possibile applicare la tecnica alla fase di pulitura mediante metodo ad aspirazione.

2.3 Risultati e discussione

2.3.1 Inquinamento salino e prova di pulitura su lapideo naturale

I campioni di pietra naturale sono stati sottoposti a inquinamento mediante metodo dell'immersione parziale con le specie saline descritte nel paragrafo 2.1.6.

Una volta registrati i pesi dei provini e calcolata la quantità di sale presente in media in ogni campione sono state condotte le prove di pulitura con le due tecniche indagate; i risultati delle puliture sono state comparate per valutare quale si è dimostrata la più efficace.

Arenaria Macigno

I campioni di Arenaria Macigno sono stati suddivisi in serie da cinque provini per ognuna.

In tabella sono riportate le quantità di sale presente in media in ogni campione dopo i trattamenti inquinanti, ripetuti due volte con la soluzione satura e tre volte con la soluzione al 5% in peso.

Tabella 4: quantità di sale contaminante presente in campioni di Arenaria Macigno.

Campioni	Specie salina	Concentrazione soluz.	Sale inserito (g)
Serie 1	NaCl	5%	0,13 ($\pm 0,01$)
Serie 2	NaCl	Sol.satura	1,35 ($\pm 0,01$)
Serie 3	Na ₂ SO ₄	5%	0,31 ($\pm 0,02$)
Serie 4	Na ₂ SO ₄	Sol.satura	1,52 ($\pm 0,02$)
Serie 5	CaCl ₂	5%	0,23 ($\pm 0,01$)
Serie 6	CaCl ₂	Sol.satura	1,45 ($\pm 0,01$)

Di seguito sono riportate le percentuali di rimozione dei sali presenti nei campioni trattati con il metodo estrattivo ad aspirazione e con l'impacco di polpa di cellulosa.

Tabella 5: percentuali di sali rimossi con il metodo estrattivo e con la polpa di cellulosa.

Campioni	Specie salina	Concentrazione soluz.	Sale inserito (g)	Tempo di trattamento (min)	Percentuale di rimozione Impacco (%)	Percentuale di rimozione Metodo estr. (%)	Portata (m ³ /min)
Serie 1	NaCl	5%	0,13	60	18	34	0,50
				90	24	28	0,33
				120	27	27	0,25
Serie 2	NaCl	Sol.satura	1,35	60	14	20	0,50
				90	15	17	0,33
				120	15	16	0,25
Serie 3	Na ₂ SO ₄	5%	0,31	60	9	21	0,50
				90	10	17,52	0,33
				120	11	18	0,25
Serie 4	Na ₂ SO ₄	Sol.satura	1,52	60	8	28	0,50
				90	7	25	0,33
				120	7	26	0,25
Serie 5	CaCl ₂	5%	0,23	60	68	98	0,50
				90	78	96	0,33
				120	81	80	0,25
Serie 6	CaCl ₂	Sol.satura	1,45	60	5	8,35	0,50
				90	5	7	0,33
				120	5	7	0,25

I campioni sono stati sottoposti a pulitura con il metodo estrattivo, testando tre velocità di aspirazione al fine di valutare quella più efficiente; dalla Tabella 5 si evince che in tutte le serie il miglior risultato è ottenuto in 60 minuti di trattamento con la portata di 0,50 m³/min. Gli stessi tempi di trattamento, 60, 90 e 120 minuti sono stati applicati anche all'impacco di polpa di cellulosa. I dati dimostrano che la percentuale di rimozione è inferiore rispetto a quella ottenuta con il metodo aspirante, nello specifico per le percentuali riguardanti il trattamento con la

portata alta (50 m³/min). È da considerare che nella pulitura con il metodo estrattivo ad aspirazione la rimozione è proporzionale alla velocità di aspirazione (maggiore è la portata, maggiore è la percentuale di rimozione) [2], mentre per la polpa di cellulosa si riscontra un leggero aumento con il tempo di applicazione. In alcuni casi (Serie 1, Serie 2 e Serie 5) è visibile la stessa percentuale raggiunta da entrambe le tecniche in 120 minuti.



Figura 9: campioni di Arenaria Macigno dopo la pulitura con il metodo estrattivo (campioni in alto) e la polpa di cellulosa (campioni in basso); superficie trattata (a sinistra); laterale dei campioni (a destra).

In Figura 9 è visibile la superficie dei campioni di Arenaria Macigno dopo i trattamenti pulenti, in alto sono disposti i provini sottoposti a pulitura con il metodo estrattivo ad aspirazione, mentre sotto vi sono quelli trattati con polpa di cellulosa. Dall'immagine si può riconoscere come i provini in alto presentino sulla superficie una zona pulita circolare, corrispondente al punto di contatto con la spugna, e tutto intorno è presente uno sbiancamento da sali richiamati dall'azione aspirante (Figura 10). I provini trattati con l'impacco presentano invece uno sbiancamento dovuto a residui di cellulosa (Figura 11). Si è scelto di non lavare la superficie dopo la rimozione dell'impacco al fine di non apportare acqua che avrebbe modificato i valori dei successivi controlli.

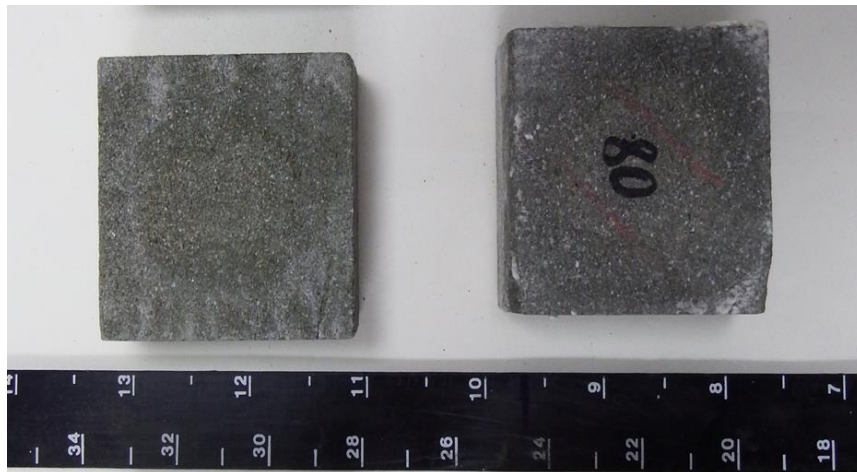


Figura 10: particolare della superficie pulita con il metodo estrattivo (sx); particolare della superficie pulita con l'impacco (dx).

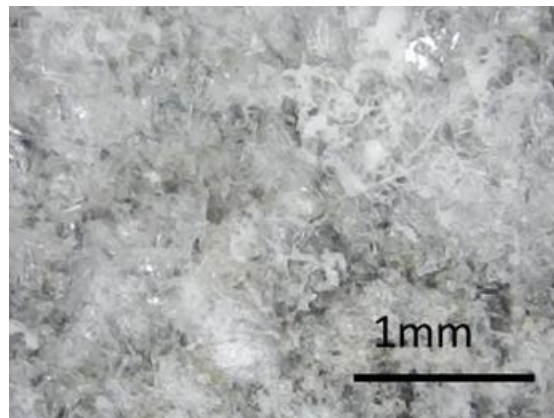


Figura 11: immagine al microscopio ottico della superficie pulita con polpa di cellulosa.

In Figura 13 a destra sono riportati i campioni visti lateralmente: è evidente il fronte di risalita dei sali, nei campioni trattati con il metodo estrattivo ad aspirazione questa linea è molto vicina alla superficie trattata, questo dimostra che c'è stata una veicolazione dei sali verso il punto di trattamento. Invece i campioni puliti con l'impacco presentano il fronte di risalita a metà dell'altezza dei provini stessi (Figura 13).

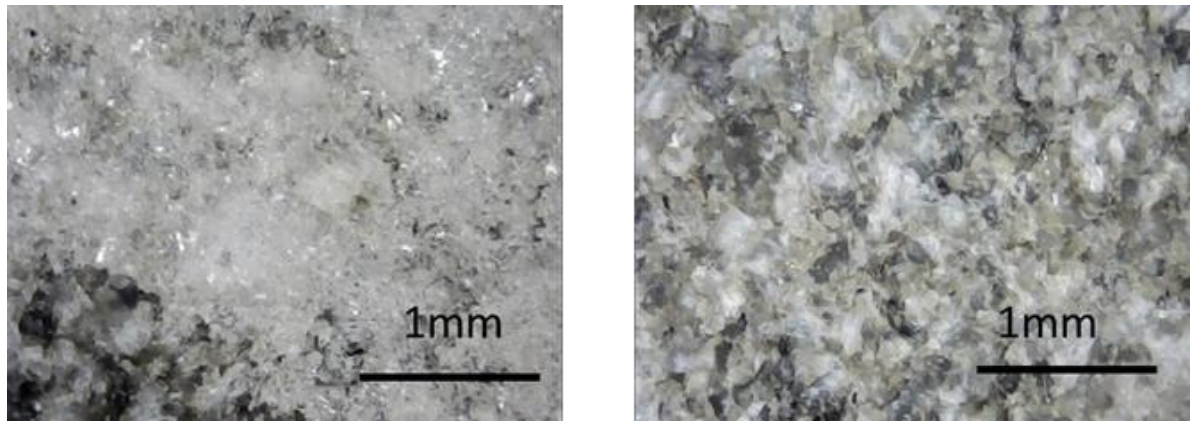


Figura 12: immagini al microscopio ottico della Arenaria Macigno contaminata da sali (sx) e dopo la pulitura con il metodo estrattivo (dx).

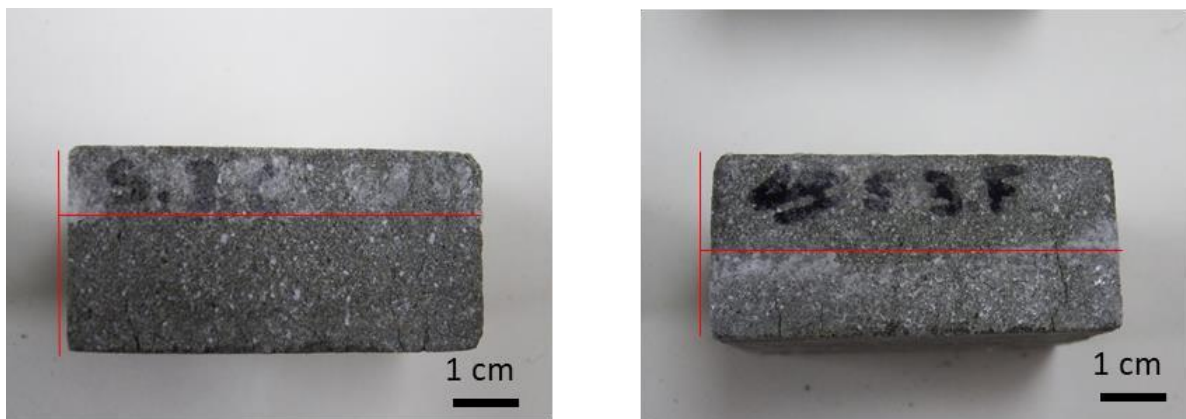


Figura 13: fronte di risalita dei sali, dopo pulitura con metodo estrattivo(sx); dopo impacco (dx).

2.3.2 Inquinamento salino e prova di pulitura su lapideo artificiale

Laterizio

I campioni sono stati suddivisi in laterizi rossi e laterizi chiari al fine di valutare se la composizione della matrice influiva sull'assorbimento di sali e sulla conseguente pulitura.

I provini, suddivisi in sei serie da cinque provini per ognuna sono stati sottoposti a trattamento contaminante e pulente descritto per l'arenaria Macigno. Per ogni serie sono state testate le due puliture così da ottenere dati percentuali confrontabili. Per il metodo estrattivo ad aspirazione sono state applicate le tre portate di flusso per 60, 90 e 120 minuti. Gli stessi tempi di trattamento sono stati applicati all'impacco di polpa di cellulosa.

Tabella 6: quantità di sali presenti in campioni di laterizio rosso.

Campioni	Specie salina	Concentrazione soluz.	Sale inserito (g)
LR1	NaCl	5%	2,60 ($\pm 0,02$)
LR2	NaCl	Sol.satura	4,21 ($\pm 0,03$)
LR3	Na ₂ SO ₄	5%	3,8 ($\pm 0,02$)
LR4	Na ₂ SO ₄	Sol.satura	5,26 ($\pm 0,03$)
LR5	CaCl ₂	5%	0,90 ($\pm 0,01$)
LR6	CaCl ₂	Sol.satura	4,60 ($\pm 0,02$)

I dati delle percentuali di rimozione dimostrano anche in questo caso che un miglior risultato è ottenuto con il metodo aspirante per tutte le tipologie di sale impiegato. Per la serie LR3 si ottengono i risultati migliori con una differenza del 10% tra i due metodi.

L'impacco entro i primi 60 minuti estrae una buona percentuale di sale, poi tende a rallentare; come si evince dai dati l'incremento è variabile tra 1-5% in più tra l'applicazione di 60 e 120 minuti.

Tabella 7: percentuali di sali rimossi con il metodo estrattivo e con la polpa di cellulosa in campioni di laterizio rosso.

Campioni	Specie salina	Concentrazione soluz.	Sale inserito (g)	Tempo di trattamento	Percentuale di rimozione impacco (%)	Percentuale di rimozione Metodo estr. (%)	Portata (m ³ /min)
LR 1	NaCl	5%	2,60	60	10	15	0,50
				90	10	13	0,33
				120	11	12	0,25
LR 2	NaCl	Sol.satura	4,21	60	13	21	0,50
				90	14	22	0,33
				120	15	19	0,25
LR 3	Na ₂ SO ₄	5%	3,8	60	16	26	0,50
				90	19	23	0,33
				120	21	20	0,25
LR 4	Na ₂ SO ₄	Sol.satura	5,26	60	28	35	0,50
				90	30	34	0,33
				120	27	32	0,25
LR 5	CaCl ₂	5%	0,90	60	11	16	0,50
				90	11	17	0,33
				120	11	18	0,25
LR 6	CaCl ₂	Sol.satura	4,60	60	3	5	0,50
				90	3	4	0,33
				120	3	4	0,25

Questo comportamento è spiegabile in quanto la prima fase dell'estrazione riguarda lo strato superficiale dove si ha accumulo di efflorescenze per alcune specie saline, per tanto risulterà facile la solubilizzazione di queste e il passaggio nell'impacco. Inoltre un altro fattore che interferisce sull'estrazione di sali è l'evaporazione dell'acqua dall'impacco, quando l'acqua sarà evaporata completamente i sali ri-cristallizzeranno e l'impacco non avrà più forza per estrarli.

Tabella 8: quantità di sali presenti nei campioni di laterizio chiaro.

Campioni	Specie salina	Concentrazione soluz.	Sale inserito (g)
LC1	NaCl	5%	2,10 ($\pm 0,03$)
LC2	NaCl	Sol.satura	4,35 ($\pm 0,05$)
LC3	Na ₂ SO ₄	5%	2,5 ($\pm 0,02$)
LC4	Na ₂ SO ₄	Sol.satura	5,48 ($\pm 0,02$)
LC5	CaCl ₂	5%	1,2 ($\pm 0,01$)
LC6	CaCl ₂	Sol.satura	4,90 ($\pm 0,03$)

Tabella 9: percentuali di sali rimossi con il metodo estrattivo e con la polpa di cellulosa in campioni di laterizio chiaro.

Campioni	Specie salina	Concentrazione soluz.	Sale inserito (g)	Tempo di trattamento (min)	Percentuale di rimozione Impacco (%)	Percentuale di rimozione Metodo estr. (%)	Portata (m³/min)
LC 1	NaCl	5%	2,10	60	19	27	0,50
				90	21	28	0,33
				120	22	25	0,25
LC 2	NaCl	Sol.satura	4,35	60	4	15	0,50
				90	5	15	0,33
				120	5	14	0,25
LCR 3	Na ₂ SO ₄	5%	2,5	60	9	23	0,50
				90	12	25	0,33
				120	13	17	0,25
LC 4	Na ₂ SO ₄	Sol.satura	5,47	60	11	20	0,50
				90	12	18	0,33
				120	12	17	0,25
LC 5	CaCl ₂	5%	1,2	60	8	11	0,50
				90	8	12	0,33
				120	8	13	0,25
LC 6	CaCl ₂	Sol.satura	4,90	60	2	4	0,50
				90	2	4	0,33
				120	3	4	0,25

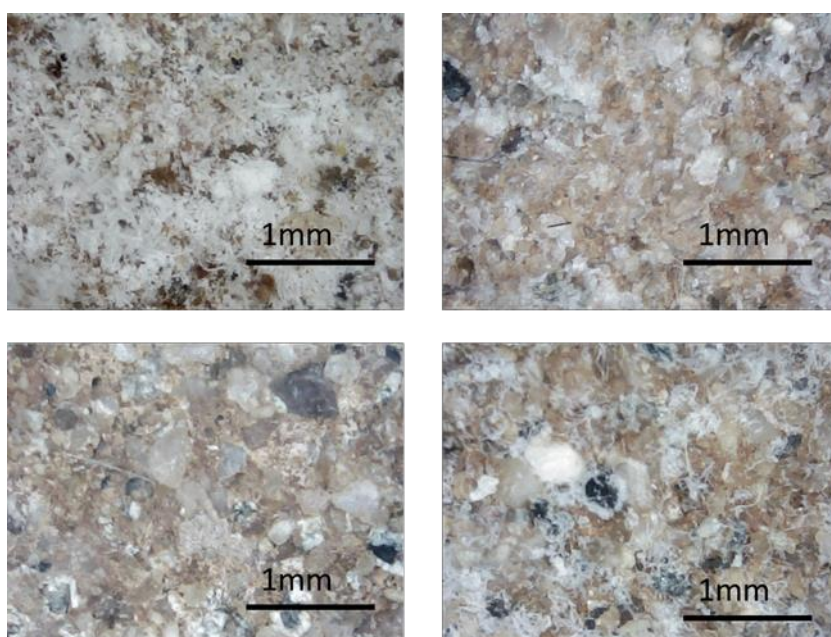


Figura 14: immagini al microscopio ottico di campioni di laterizio con sali (in alto) e dopo le puliture con il metodo estrattivo (in basso a sinistra) e con la polpa di cellulosa (in basso a destra).

Il comportamento evidenziato per la tipologia di laterizio rosso è stato riscontrato anche per quello chiaro, in quanto le quantità di sale assorbito dai campioni possono essere considerate quasi le stesse per entrambe, anche se dalle prove preliminari sull'assorbimento capillare era emerso che il laterizio rosso assorbiva meno rispetto a quello bianco (si veda paragrafo 2.1.4). Nel caso dei campioni chiari gli impacchi hanno raggiunto un livello di estrazione più basso rispetto al trattamento sul laterizio rosso. Questo fenomeno può essere dovuto alla superficie più ruvida dei campioni, quindi il contatto con l'impacco a livello microscopico non è stato ottimale, inoltre la distribuzione dei sali nella porosità non è la stessa e questo produce una diversificazione nei risultati delle puliture.

In entrambe le tipologie di laterizio l'uso dell'impacco ha rilasciato residui sulle superfici come si può vedere da Figura 14, ovviamente se fosse stato presente uno strato di carta giapponese tra l'impacco e la superficie da trattare ciò non si sarebbe verificato, ma nelle prove di laboratorio volutamente si è deciso di non apporre nulla tra i metodi pulenti e i campioni, così da poter valutare se una delle due tecniche causava danni.



Figura 15: campione di laterizio rosso (sx) e chiaro (dx) dopo pulitura con il metodo estrattivo.

In Figura 15 si noti come è chiaramente percepibile sul laterizio rosso (a sinistra), il segno circolare lasciato dalla pulitura con il metodo estrattivo ad aspirazione, uno sbiancamento delimita il punto di contatto della spugna, che ha richiamato i sali in superficie. A destra invece il laterizio chiaro presenta un segno molto meno marcato, la parte centrale appare più pulita rispetto ai bordi; ciò è dovuto alla rugosità della superficie e alla porosità del materiale.



Figura 16: fronte di risalita dei sali in campioni di laterizio rosso e chiaro sottoposti a pulitura con il metodo estrattivo (sopra) e ancora da trattare (sotto).

In Figura 16 sono visibili i campioni post pulitura con il metodo estrattivo (sopra) con i rispettivi fronti di risalita dei sali e i campioni ancora da pulire (sotto), dove è identificabile un leggero sbiancamento di tutta la superficie senza una predominante aggregazione di sali. Il fronte di risalita dei sali è identificabile nelle superfici laterali dei campioni: in quello rosso pulito con il metodo estrattivo appare una linea biancastra quasi in superficie; è identificabile anche uno sbiancamento a semicerchio, che dalla base sale verso la superficie di trattamento. Questo descrive il movimento dei sali che l'aspirazione ha prodotto, in questo caso la differenza di pressione generata dal metodo estrattivo e la porosità caratteristica del campione hanno veicolato i sali verso il punto di maggior depressione. Per il campione chiaro invece è percepibile uno sbiancamento lineare sotto la superficie di trattamento, in questo caso la porosità del materiale ha permesso che l'aspirazione generasse una risalita lineare dei sali presenti.

Intonaci e intonaci affrescati

Sono stati eseguiti dei test preliminari di assorbimento su campioni di intonaco senza strato pittorico e con la finitura ad affresco, ed è risultato che non vi era differenza in quanto la matrice è la stessa. Quindi si è deciso di considerare i campioni con la finitura ad affresco al fine di ottenere risultati anche sull'interazione del metodo estrattivo ad aspirazione e la pellicola pittorica. Anche per questi campioni è stata impiegata la procedura usata in precedenza sugli altri materiali.

Tabella 10: quantità di sali presenti nei campioni di intonaco.

Campioni	Specie salina	Concentrazione soluz.	Sale inserito (g)
Into1	NaCl	5%	2 ($\pm 0,02$)
Into2	NaCl	Sol.satura	5,33 ($\pm 0,03$)
Into3	Na ₂ SO ₄	5%	2,6 ($\pm 0,02$)
Into4	Na ₂ SO ₄	Sol.satura	4,8 ($\pm 0,02$)
Into5	CaCl ₂	5%	0,60 ($\pm 0,01$)
Into6	CaCl ₂	Sol.satura	6,17 ($\pm 0,02$)

Tabella 11: percentuali di sali rimossi con il metodo estrattivo e con la polpa di cellulosa in campioni di intonaco.

Campioni	Specie salina	Concentrazione soluz.	Sale inserito (g)	Tempo di trattamento (min)	Percentuale di rimozione impacco (%)	Percentuale di rimozione Metodo estr. (%)	Portata m ³ /min
Into 1	NaCl	5%	2	60	15	65	0,50
				90	16	72	0,33
				120	17	58	0,25
Into 2	NaCl	Sol.satura	5,33	60	11	80	0,50
				90	13	68	0,33
				120	17	50	0,25
Into 3	Na ₂ SO ₄	5%	2,6	60	6	38	0,50
				90	7	29	0,33
				120	5	13	0,25
Into 4	Na ₂ SO ₄	Sol.satura	4,8	60	12	18	0,50
				90	12	16	0,33
				120	11	27	0,25
Into 5	CaCl ₂	5%	0,60	60	17	21	0,50
				90	17	22	0,33
				120	16	25	0,25
Into 6	CaCl ₂	Sol.satura	6,17	60	2	4	0,50
				90	2	3	0,33
				120	2	6	0,25

Nel caso degli intonaci il miglior risultato è stato ottenuto sui campioni contaminati con NaCl e puliti con il metodo estrattivo ad aspirazione. In soli 60 minuti è stata ottenuta la rimozione dell'80% dei sali presenti, mentre con l'impacco si è raggiunto solo l'11%. Come dimostrano le prove condotte sui materiali, rispetto alla tecnica dell'impacco a base di polpa di cellulosa, il metodo estrattivo agisce in maniera decisiva sul richiamo dei sali e la veicolazione di quelli disposti in profondità. Per dimostrare ulteriormente la capacità del metodo, sono stati eseguiti dei trattamenti su campioni puliti in precedenza con impacchi di polpa di cellulosa. Come si

può vedere in Figura 17 il campione trattato con l'impacco a base di polpa di cellulosa appariva in generale pulito (sx); la superficie è stata poi trattata con il metodo estrattivo ad aspirazione, impartendo la portata $0,25 \text{ m}^3/\text{min}$ per 10 minuti. Una volta asciugato, il provino presentava la superficie ricoperta da efflorescenze saline (NaCl) (figura 17 dx).



Figura 17: campioni di intonaco affrescato pulito con impacco di polpa di cellulosa (a sinistra); stesso campioni trattato dopo l'impacco con il metodo innovativo (a destra).

Le percentuali di rimozione ottenute dalle correlazioni tra rette di taratura e conducibilità misurata sono ulteriormente confermate dall'analisi visive dei campioni post trattamento pulente.

In Figura 18 sono riportati i campioni di solo intonaco contaminati con la soluzione satura di NaCl ; a sinistra è visibile il campione con cospicue efflorescenze sulla superficie, mentre a destra il risultato ottenuto dopo 60 minuti di trattamento con la portata $0,50 \text{ m}^3/\text{min}$.

I controlli con il microscopio ottico (Figura 19) dimostrano la pulitura della superficie trattata, senza riscontrare rotture nella matrice.



Figura 18: campioni di intonaco contaminato con NaCl , campione contaminato (dx); campione pulito con il metodo innovativo (sx).

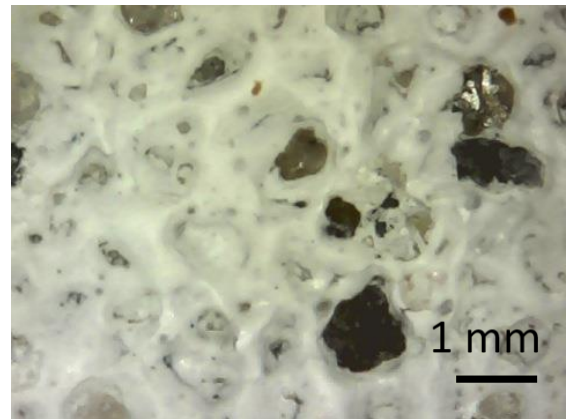
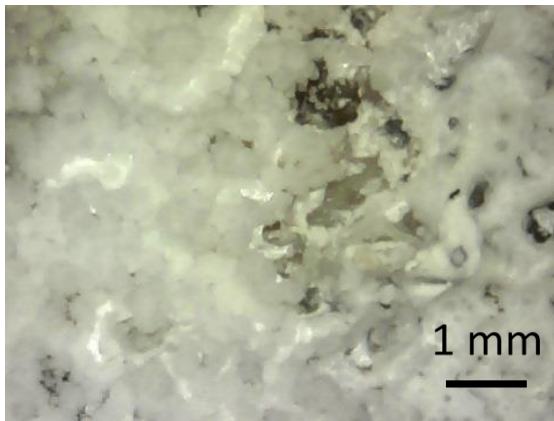


Figura 19: immagini al microscopio ottico della superficie dei campioni di intonaco. Superficie contaminata da NaCl (15); superficie pulita con il metodo innovativo (16).

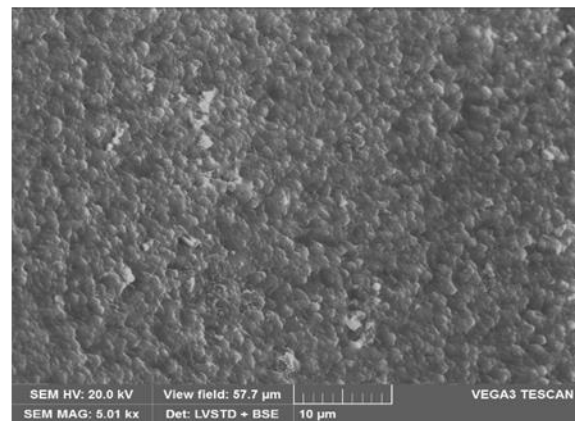
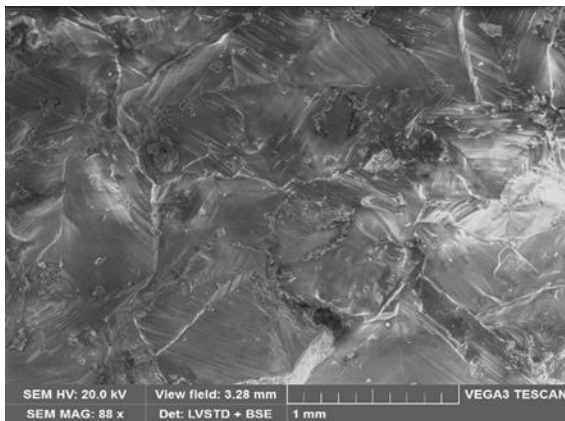


Figura 20: micrografia SEM della superficie dei campioni di intonaco. Superficie contaminata da sali (sx); superficie pulita con il metodo innovativo (dx).

Si è voluto indagare anche a livello microscopico se fossero presenti delle micro fratturazioni, in Figura 20 sono riportate le micrografie SEM della superficie del campione salato (sx) e post pulitura (dx); come si evince la superficie pulita non presenta decoesioni o distacchi ed è chiaramente riconoscibile la rugosità del materiale integro.

In Figura 21 sono messe a confronto le superfici pulite e contaminate con le soluzioni sature delle tre specie saline utilizzate (NaCl , Na_2SO_4 e CaCl_2). Sono riportate le immagini dei campioni con soluzione satura in quanto sono quelle che descrivono maggiormente lo stato di degrado. Solo per i campioni inquinati con Na_2SO_4 è percepibile un leggero sbiancamento dello strato pittorico, che però non è dovuto all'azione pulente, ma all'attività degradativa del solfato, in quanto era già visibile la variazione cromatica a seguito dei cicli contaminanti.

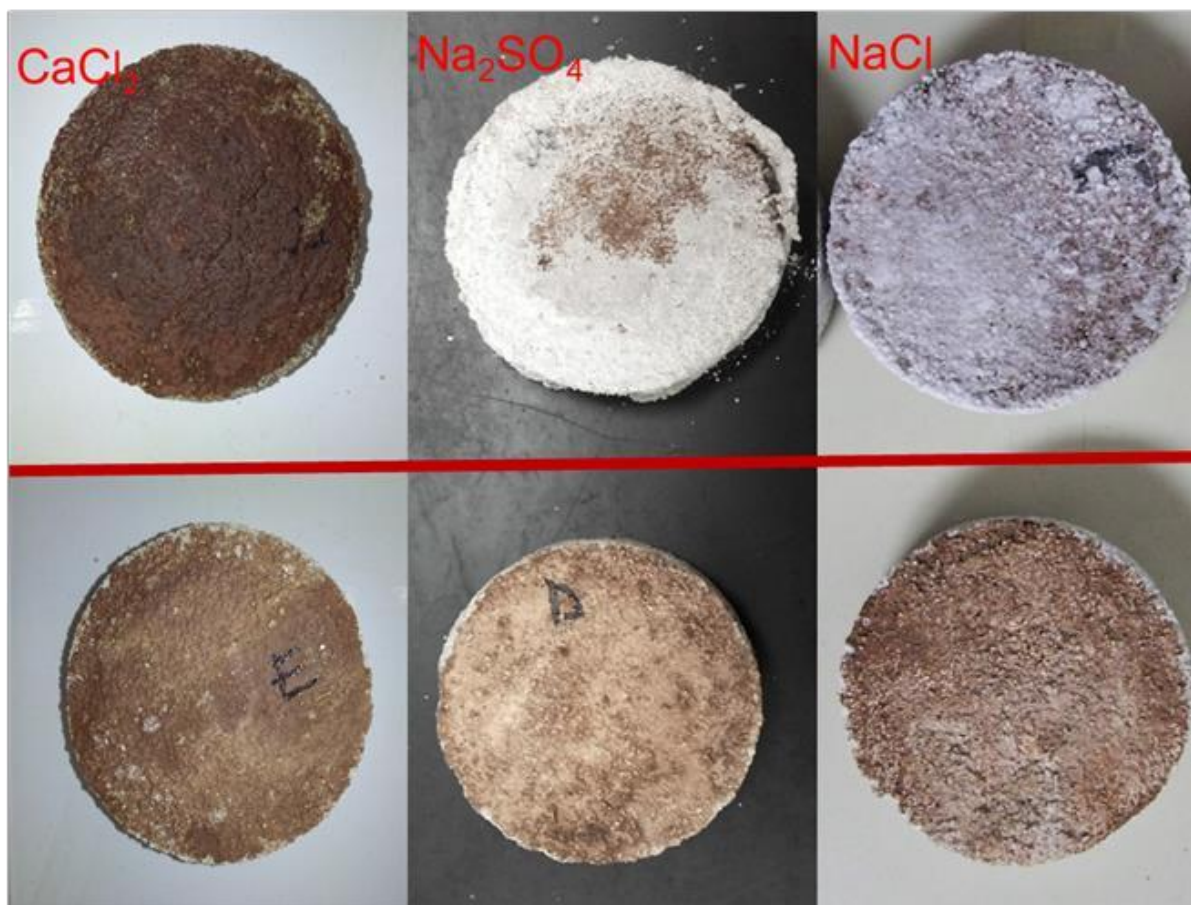


Figura 21: immagini dei campioni contaminati con le specie saline (in alto) e dopo la pulitura con il metodo (in basso).

Si noti come il campione contaminato con CaCl_2 appare bagnato, questo è dovuto all'alto grado di igroscopicità caratteristico di questa specie salina.

2.4 Conclusioni su test di laboratorio

In Laboratorio sono state condotte delle prove di inquinamento “artificiale” con parametri controllati (U.R e T°) su campioni di lapideo naturale (Arenaria Macigno) e su lapideo artificiale (due tipi di laterizio e intonaco affrescato). Per i campioni di intonaco si è visto da prove preliminari che l'assorbimento di inquinante da parte dei campioni di solo intonaco è identico a quello ottenuto con i campioni affrescati. Per tanto si è deciso di considerare solo quest'ultimi, che hanno fornito informazioni anche sull'interazione tra i metodi di pulitura e lo strato pittorico.

Come esplicito in paragrafo 2.1.5, per l'inquinamento è stata utilizzata la metodica dell'immersione parziale, in quanto ricrea maggiormente il processo di assorbimento capillare che si verifica in situazioni reali. Sono state scelte tre specie saline, che presentano caratteristiche differenti:

NaCl che genera degrado nel materiale poroso a causa del suo accumulo, Na_2SO_4 che per la sua capacità di ri-cristallizzare anche a bassi valori di U.R genera continui stress nel materiale fino a portarlo alla totale polverizzazione ed infine un altro cloruro CaCl_2 , caratterizzato dall'alta igroscopicità, che produce nel materiale una costante presenza di acqua.

Per ogni soluzione sono state utilizzate due concentrazioni, (satura e al 5%), così da ottenere una contaminazione salina “bassa” e una “alta”.

Una volta eseguita la contaminazione i campioni sono stati sottoposti a pulitura mediante le due tecniche a confronto: la prima ha previsto l'impiego di polpa di cellulosa applicata ad impacco, mentre la seconda si è basata sul metodo estrattivo ad aspirazione oggetto dello studio.

Il confronto tra i dati ottenuti con le due procedure ha dimostrato che la percentuale di rimozione dei sali è superiore con il metodo estrattivo ad aspirazione, nello specifico la portata 0,50 m^3/min permette una più rapida e consistente pulitura. Inoltre l'applicazione dell'aspirazione genera un richiamo dei sali disposti in profondità verso la superficie, mentre gli impacchi forniscono una buona percentuale di rimozione entro i primi 60 minuti di applicazione, ma dopo si ottiene solo un aumento di circa il 2-5 % nel doppio del tempo.

L'osservazione delle superfici post trattamento pulente ha dimostrato che il metodo estrattivo non arreca danni allo strato pittorico e non rilascia residui, mentre gli impacchi di polpa di cellulosa necessitano di un lavaggio o di applicazione di aria compressa per eliminare le fibre che restano adese alla superficie. Ovviamente nelle casistiche reali su opere di interesse artistico è sempre raccomandabile stendere uno o più fogli di carta giapponese sulla superficie prima di applicarvi impacchi pulenti.

Nei test in laboratorio non è stata impiegata la carta giapponese in quanto i provini impiegati erano di materiale nuovo e inoltre si voleva ottenere dei dati sul diretto contatto dei metodi sulle superfici.

La peculiarità di poter variare la portata di aria nel metodo estrattivo ad aspirazione, lo rende adatto ad essere impiegato anche in casistiche di alto degrado dove il materiale, fortemente decoeso, ha bisogno di essere trattato con delicatezza. Questa tecnica estrattiva può essere impiegata sia sola o come ausilio alle puliture ad impacco, in quanto un preliminare trattamento delle superfici permette di veicolare i sali verso l'esterno (come dimostrato in paragrafo 2.3.2 intonaci affrescati), agevolando l'estrazione con l'impacco. Attualmente il metodo estrattivo ad aspirazione presenta un'area di interazione con il materiale ridotta, di circa 30 cm^2 dato che la bocchetta aspirante ha un diametro di 5,5 cm. Per questa ragione l'azione simbiotica con

l'impacco, che invece copre una superficie più estesa, permetterebbe di sopperire agli aspetti negativi delle due tecniche.

3. Applicazione della tecnica a casi reali

Il lavoro condotto in laboratorio ha permesso di definire una precisa procedura e dimostrare che in campioni di piccole dimensioni il metodo innovativo permette un'efficace rimozione dei sali solubili. Si è voluto testare la procedura pulente su casistiche reali affette da degrado salino. Il primo caso esaminato è un antico cascinale sito nelle Langhe astigiane (AT), Piemonte, Italia; essendo una struttura antica le fondamenta sono a diretto contatto con il terreno, e con gli anni la muratura ha assorbito acqua, e con essa le specie saline presenti. La seconda casistica analizzata è un bene architettonico sottoposto a vincolo di tutela da parte della Soprintendenza del Piemonte, si tratta della chiesa parrocchiale di Santa Giulia in Monastero Bormida (AL), Piemonte, Italia.

3.1 Antico cascinale a Bubbio (AT)

Presso le Langhe astigiane sono stati condotti dei test di pulitura presso una struttura antica, risalente agli anni '30 di proprietà privata e non sottoposta a vincolo di tutela da parte della Soprintendenza competente. Essendo una struttura antica, anche se nel tempo ha subito degli interventi di restauro, le fondamenta poggiano direttamente a contatto con il terreno, questo ha causato un degrado da risalita capillare.

La procedura di prova ha previsto una preliminare documentazione fotografica di monitoraggio, la ricostruzione grafica del sito con indicati i punti in cui è stato applicato il metodo, nonché il prelevamento di piccole porzioni di efflorescenze saline e di intonaco per la caratterizzazione. Ogni sei mesi è stato condotto il monitoraggio di controllo per verificare che i sali non si fossero manifestati nuovamente.

3.1.1 Degrado e caratterizzazione

Il degrado ha interessato la parete perimetrale a nord-ovest, causando il distacco di porzioni di intonaco e lo sfarinamento della tinteggiatura dal livello del pavimento fino a 70 cm di altezza. In Figura 22 sono visibili gli effetti prodotti dalla presenza di sali.

Un primo sopralluogo è stato dedicato al monitoraggio fotografico e al campionamento di porzioni di intonaco ed efflorescenze saline.

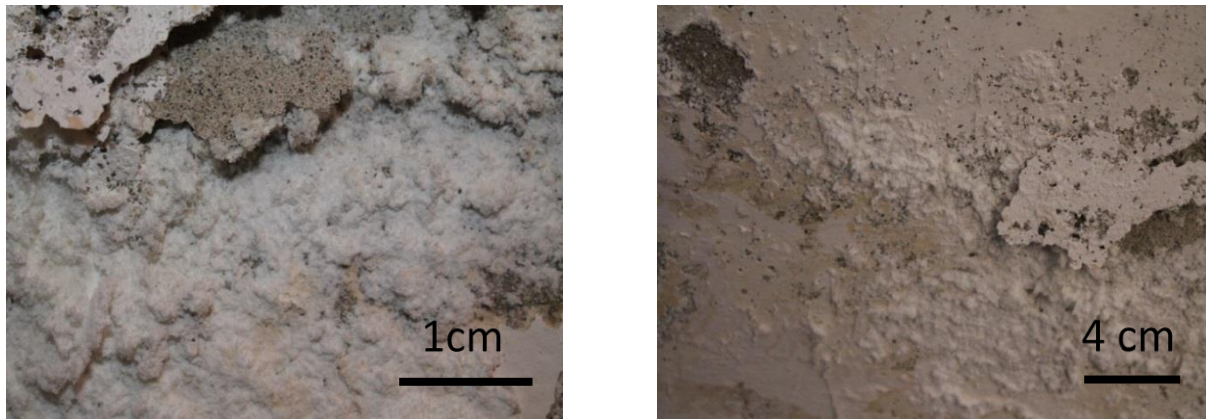


Figura 22: immagini della superficie considerata, particolare delle efflorescenze (sx); particolare della superficie con esfoliazioni (dx).

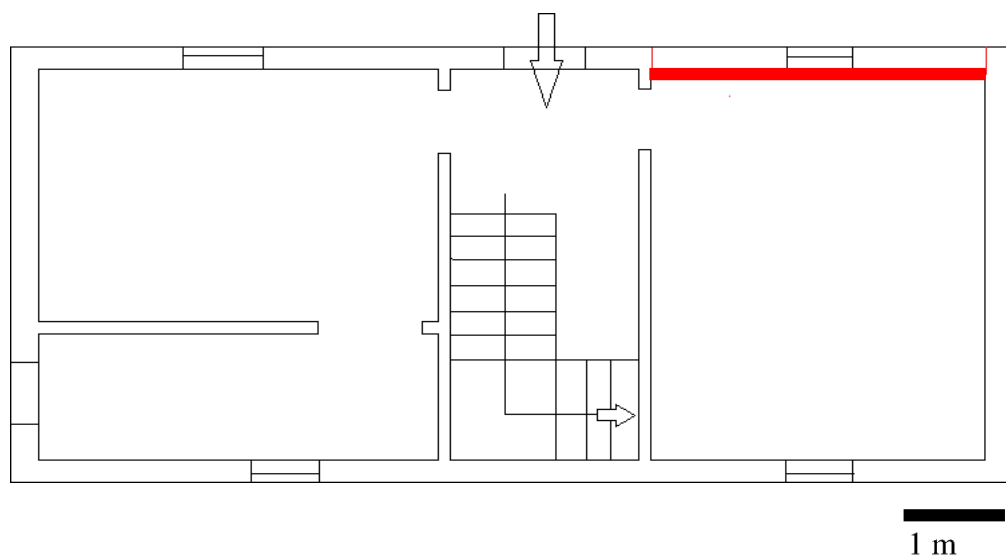


Figura 23: planimetria del cascinale con indicato il degrado.

Sui campioni prelevati sono state condotte delle analisi XRD da polveri per definire i costituenti dell'intonaco e le specie saline presenti. Dalle osservazioni visive si riconosce che la composizione dell'intonaco è formata da inerti con granulometria media-fine e un legante, (presumibilmente calce), che richiama altre miscele tipiche della zona. I pattern XRD ottenuti (si veda **Allegato 2**) mostrano che l'intonaco effettivamente è costituito da quarzo, calcite, muscovite e rutilo, identificando anche la presenza di gesso. La calcite e il gesso sono riferibili

al legante impiegato, mentre tutti gli altri componenti riguardano gli inerti utilizzati, probabilmente una sabbia reperita sul luogo.

Per quanto riguarda le efflorescenze si identifica, oltre alla presenza del gesso, del Na_2SO_4 in forma idrata, (Mirabilite); ciò spiega la profonda disgregazione del materiale, perchè come già descritto in precedenza (si veda paragrafo 1.8.3) il solfato di sodio produce pericolosi stress nel materiale a seguito delle continue trasformazioni che subisce nel processo di idratazione-disidratazione.

3.1.2 Pulitura

Nel 2015 è stata eseguita la prima pulitura che ha interessato una porzione della muratura degradata. È stata trattata un'area di circa 50x80 cm dove le efflorescenze saline erano molto concentrate e l'intonaco fortemente degradato.

L'applicazione del metodo estrattivo è stata eseguita dopo aver protetto la superficie con un foglio di carta giapponese, successivamente mediante vaporizzazione è stata bagnata con acqua deionizzata per solubilizzare i sali presenti ed è stata applicata la bocchetta con la spugna.

Inizialmente sono state fatte prove per definire quale velocità di aspirazione fosse più consona alla situazione in esame. Una prolungata applicazione a portata elevata provocava un'eccessiva asciugatura della superficie; pertanto i trattamenti sono stati eseguiti con una bassa portata, 0,25 m^3/min , per 15 minuti a punto, intervallati da vaporizzazioni di acqua deionizzata per mantenere i sali in soluzione ogni 5 minuti. La superficie è stata suddivisa in 9 tasselli ognuno trattato per 15 minuti con una spugna differente. Ogni sei mesi sono stati ripetuti i trattamenti per monitorare la possibile ricomparsa di efflorescenze saline.



Figura 24: area individuata per la pulitura (sx); particolare delle efflorescenze saline dx).



Figura 25: momento del trattamento pulente con im metodo estrattivo.

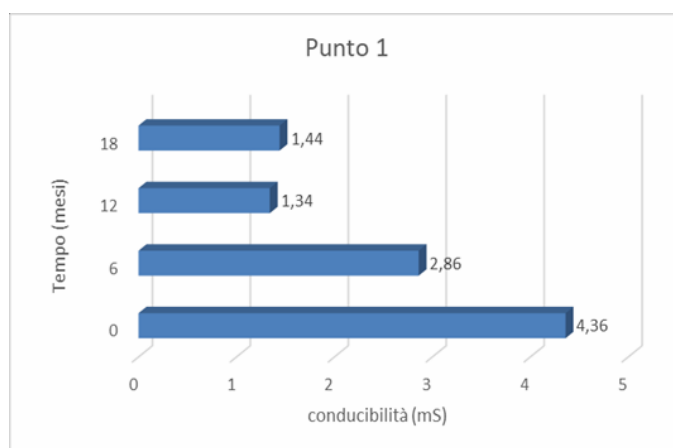
3.1.3 Risultati

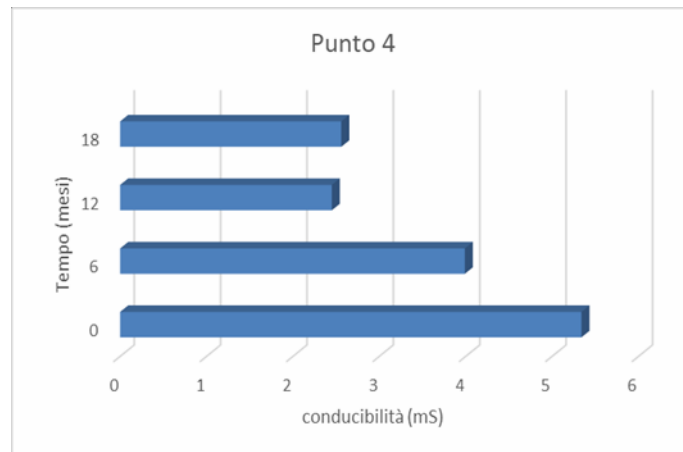
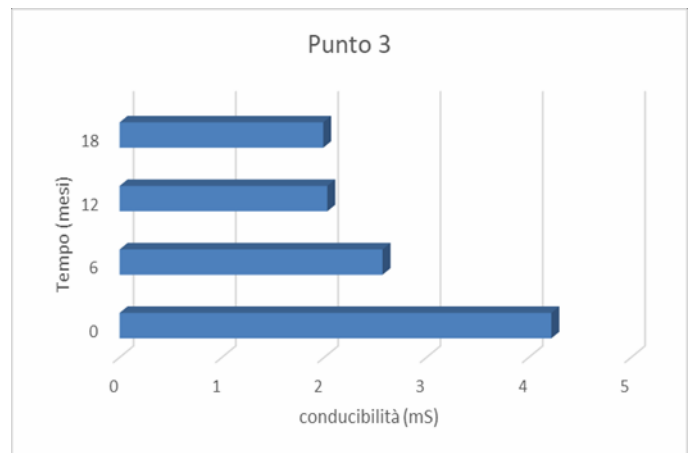
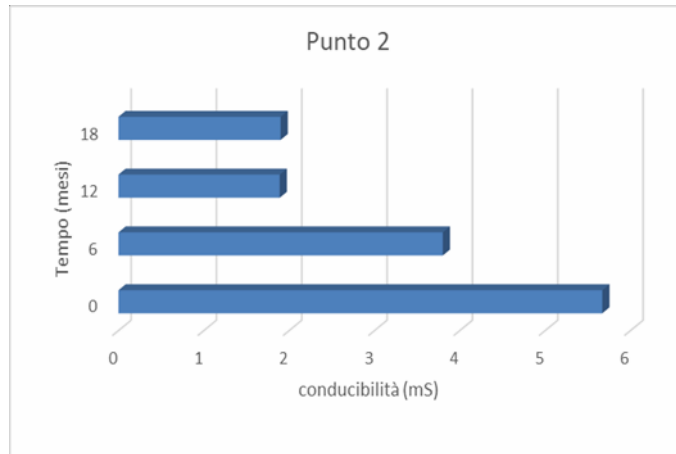
I controlli sono continuati per 18 mesi con cadenza semestrale (T0, T1, T2, T3); dal secondo controllo, avvenuto dopo 6 mesi (T1) dal trattamento pulente non erano quasi più percepibili le efflorescenze saline. Durante ogni monitoraggio sono state eseguite delle macro fotografie della zona trattata e delle microfotografie mediante microscopio portatile. Nel Grafico 5 sono riportati i valori di conducibilità desunti da ogni trattamento a distanza di sei mesi. Le oscillazioni sono dovute alla quantità di sali presenti maggiormente in un punto rispetto ad un altro, (es. Punto 3 rispetto a Punto 6). Il calcolo dell'andamento è stato ottenuto correlando i valori registrati in sito con la retta di calibrazione preparata in laboratorio con la soluzione di Na_2SO_4 .

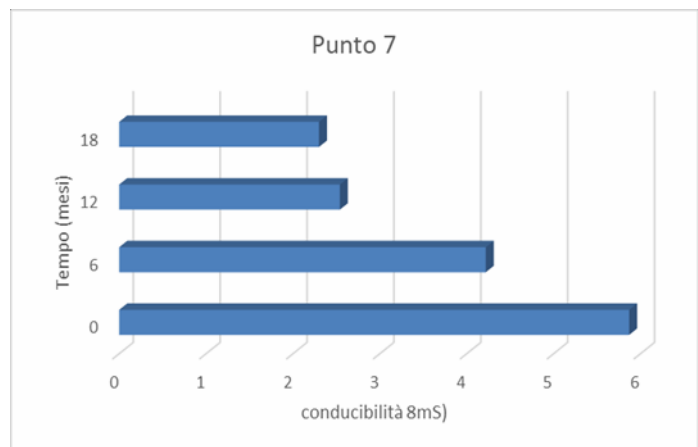
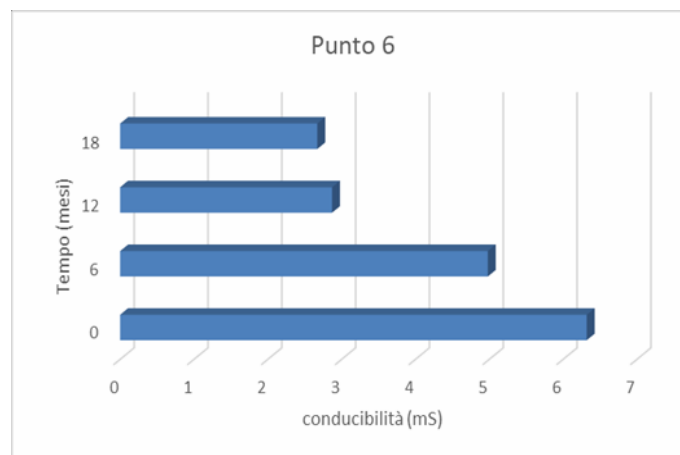
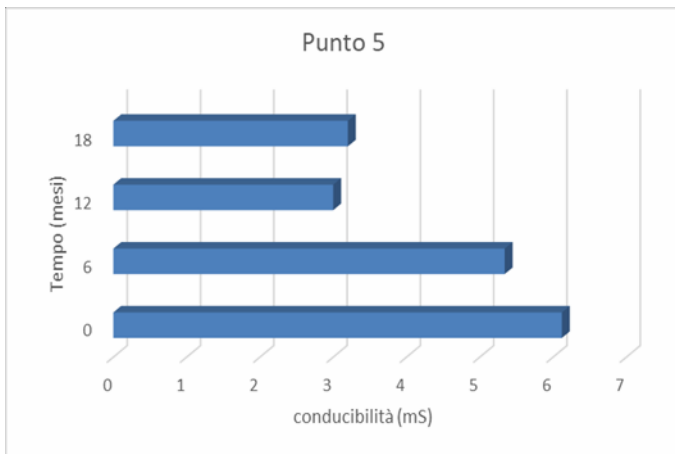


Grafico 5: confronto degli andamenti della conducibilità riscontrata ad ogni trattamento.

Di seguito si riportano i grafici corrispondenti all'andamento della conducibilità di ogni punto trattato durante i 18 mesi di controlli.







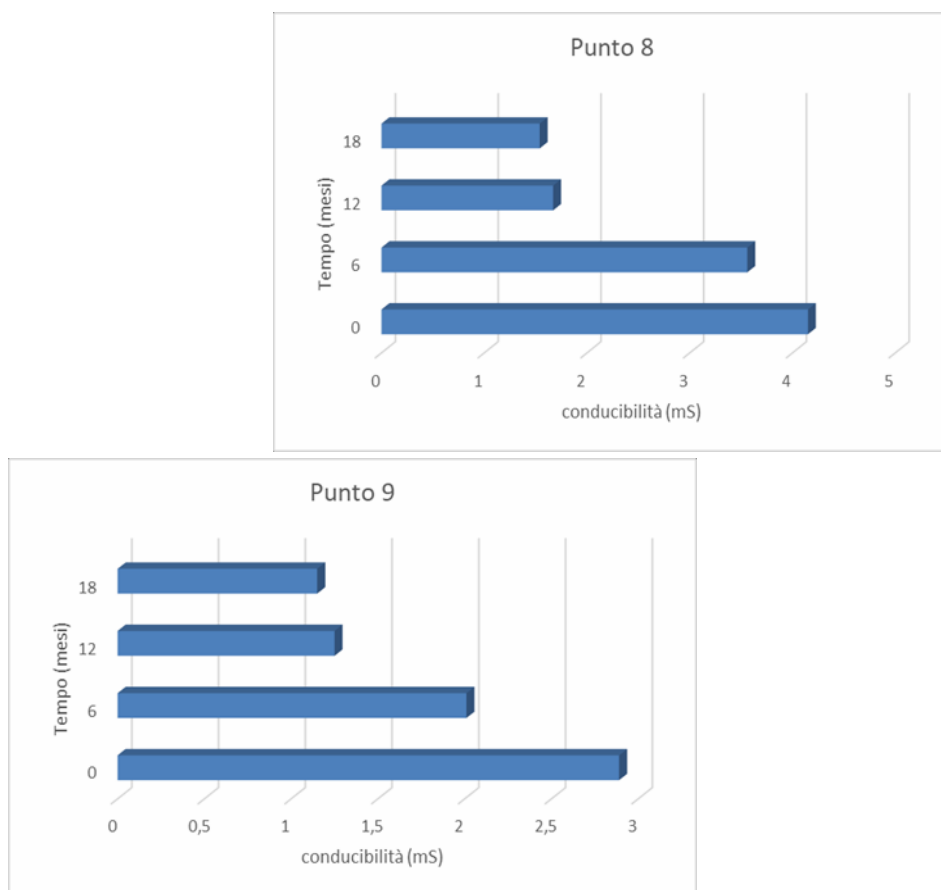


Grafico 6: andamenti della conducibilità di ogni punto trattato in rapporto al tempo.

Il Grafico 5 confronta gli andamenti della conducibilità di ogni punto trattato registrati ogni sei mesi. Si veda come il primo andamento corrisponde alla prima pulitura eseguita nel gennaio 2015, successivamente i trend presentano una diminuzione rispetto quello di partenza fino a non avere variazioni importanti tra il controllo a 12 mesi (T2) e quello a 18 mesi (T3).

In tutti i grafici riferiti ai punti di trattamento si noti la stabilità dei valori tra gli ultimi due monitoraggi. Ciò dimostra che si è raggiunto il livello di pulitura aspettato e che i valori di conducibilità ottenuti dalle misure sono da attribuire al materiale stesso e non più dovuti al richiamo di nuovi sali. A conferma di questo anche le macro e micro fotografie mostrano che non vi è più presenza di efflorescenze saline in superficie. Pertanto si è deciso di non continuare con applicazioni pulenti al fine di evitare di arrecare danno al materiale stesso. In figura 26 è visibile la superficie dopo 18 mesi dal primo trattamento pulente. Anche dalle micro fotografie si riscontra una diminuzione dei sali già dopo 6 mesi dal primo trattamento, mentre nelle successive immagini corrispondenti rispettivamente al controllo a 12 mesi e a 18 mesi, non sono più presenti altri sali e sono riconoscibili gli inerti della malta (Figura 27).



Figura 26: superficie prima della pulitura (sx); dopo 18 mesi (dx).

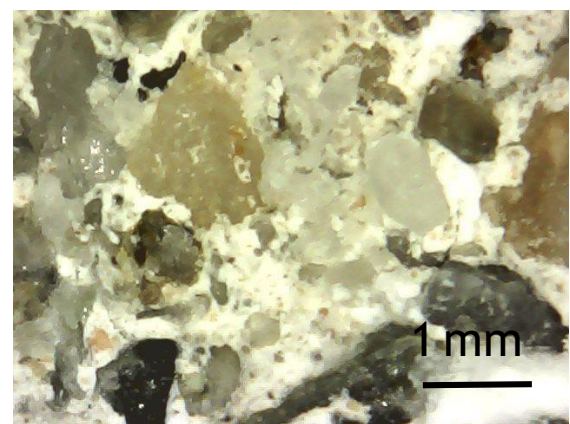
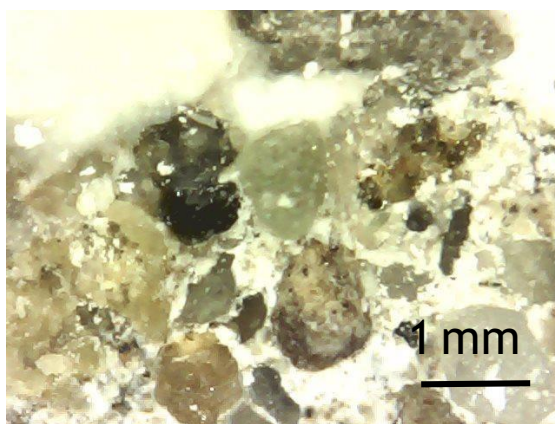
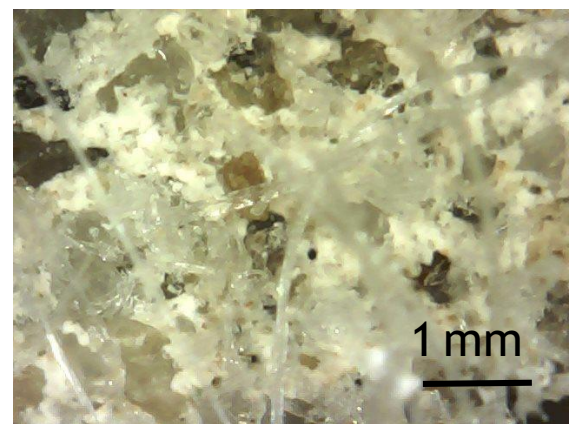
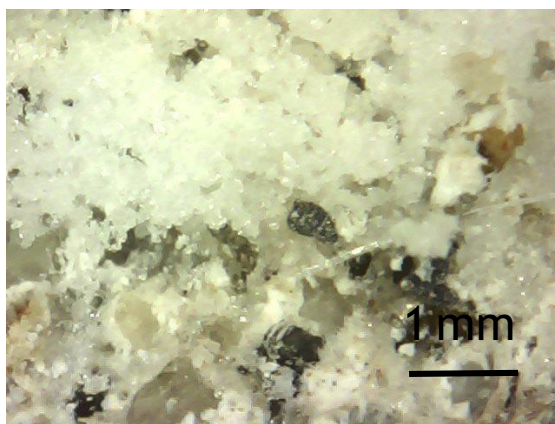


Figura 27: immagini al microscopio portatile della superficie prima della pulitura (in alto a sx); dopo 6 mesi (in alto a destra); dopo 12 mesi (in basso a sinistra); dopo 18 mesi (in basso a destra).

3.2 Chiesa parrocchiale di Santa Giulia - Monastero Bormida (AL)

La Chiesa di Santa Giulia è ubicata presso il paese di Monastero Bormida, vicino al sito dove è stato condotto il primo test di pulitura (Bubbio). La Chiesa risale al XVIII sec. ed è contraddistinta da decorazioni barocche in facciata; adiacente alla struttura è presente l'antico castello le cui vasche sotterranee per la raccolta di acqua si estendono sotto la pavimentazione della Chiesa. L'interno presenta un ricco apparato decorativo risalente in parte del XVIII secolo e in parte frutto di rifacimenti del XIX secolo. Le decorazioni di questa seconda fase che riprendono elementi architettonici e finti marmi, si ritrovano sulle pareti e nei pilastri delle navate, e appaiono oggi fortemente deteriorate fino a un metro di altezza dal pavimento. Lo stato di conservazione di queste suggerisce che i rifacimenti furono dovuti al degrado per risalita capillare, che contraddistingue la struttura.

Essendo un bene immobile sottoposto a vincolo di tutela, si è resa necessaria l'autorizzazione da parte della Soprintendenza competente del Piemonte per eseguire i test. Alla fase di pulitura è preceduta un'accurata diagnostica per caratterizzare gli intonaci ivi presenti e comprendere il degrado da cui sono affetti.

3.2.1 Degrado e caratterizzazione

La presenza delle cisterne di raccolta di acqua del castello ha prodotto negli anni un costante fenomeno di risalita capillare di umidità che ha interessato la pavimentazione e le murature della Chiesa fino ad un'altezza media di 80-100 cm da terra. Gli intonaci si presentano decoesi, con efflorescenze saline e perdita di pellicola pittorica.

Dalle immagini (Figura 28) è identificabile la tipologia di degrado, che coinvolge solo il basamento delle murature; le specie saline hanno inquinato l'intonaco negli strati più profondi e anche i materiali costituenti il supporto.



Figura 28: immagini del degrado interno alla Chiesa di Santa Giulia.

L'intonaco è costituito da clasti di medie dimensioni, l'analisi visiva permette di riconoscerli come inerti di sabbia di fiume. La caratterizzazione con diffrattometria da polveri, conferma l'ipotesi elaborata dall'analisi visiva in quanto la composizione principale della malta è a base di calce e sabbia di fiume con presenza di quarzo, che richiama molto quella riscontrata a Bubbio, inoltre è stata evidenziata la presenza di solfato di calcio come prodotto di degrado. Le efflorescenze presenti sono dei carbonati, poco solubili in acqua, in quanto alle prove preliminari non hanno reagito ai tamponi con acqua deionizzata; è stata riscontrata anche la presenza di solfato di sodio e nitrati. (I pattern XRD sono riportati in **Allegato 3**).

3.2.2 Pulitura

La scelta del punto di prova e delle misure del tassello sono state concordate preventivamente con la Soprintendenza del Piemonte. È stato individuato in un pilastro della navata destra una superficie fortemente degradata, dove le pitture a secco non erano più presenti, in quanto erano completamente danneggiate dalle efflorescenze saline e dai distacchi della matrice di intonaco. Dal momento che non erano presenti film pittorici il test di pulitura è stato condotto senza l'ausilio di un film di carta giapponese. Sulla superficie è stato autorizzato un tassello delle dimensioni di 20x15 cm.



Figura 29: tassello individuato alla base di un pilastro (sx); particolare della suddivisione in 6 aree del tassello (dx).

La procedura ha previsto la vaporizzazione di acqua deionizzata ($< 2\mu\text{S}$), così da solubilizzare i sali presenti e la suddivisione dell'area in 6 porzioni corrispondenti a sei spugne differenti. In seguito al controllo preliminare, l'intonaco nell'area dei tasselli appariva compatto e non presentava distacchi. Quindi è stata applicata la portata di flusso maggiore ($0,50 \text{ m}^3/\text{min}$) in quanto non sussisteva pericolo di creare danni; il ciclo è stato suddiviso in 30 minuti di trattamento per spugna, (totale 180 minuti) con intervalli ogni 5 minuti per controllare l'asciugatura eccessiva della superficie e ripetere la vaporizzazione di acqua entro l'area predefinita.



Figura 30: tassello di pulitura trattato con metodo estrattivo ad aspirazione.

La superficie di intonaco a seguito dei trattamenti non è stata risciacquata con acqua deionizzata per non causare una solubilizzazione di sali ancora presenti e quindi modificare i valori dei successivi controlli.

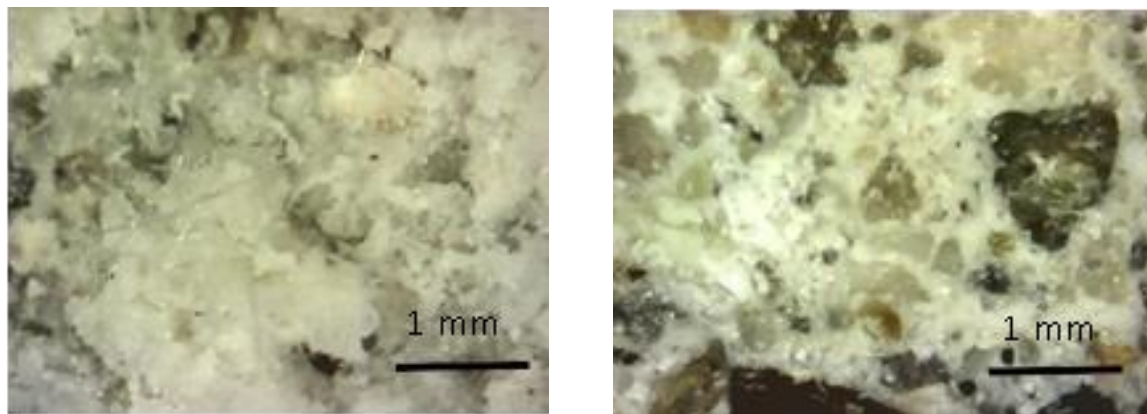


Figura 31: immagini a microscopio ottico portatile: ingrandimento della superficie da trattare con efflorescenze saline (sx); particolare della superficie post trattamento con il metodo estrattivo ad aspirazione (dx).

Le micro fotografie eseguite post trattamento pulente dimostrano che il tassello trattato si presentava privo di efflorescenze saline, anzi sono chiaramente riconoscibili gli inerti nella matrice di cemento di calce (Figura 31).

3.2.3 Risultati

Dopo la procedura aspirante le spugne sono state poste in 150 ml di acqua deionizzata ($< 2\mu\text{S}$) e si è misurata la conducibilità. Dai dati ottenuti le differenze di conducibilità rilevate dalle spugne sono state espresse mediante grafici. I valori più alti corrispondono a maggior concentrazione di sali.

In Grafico 7 è riportata la conducibilità riferita ai punti sottoposti a trattamento e, come si vede presentano differenze di valori più o meno marcate in base alla concentrazione salina.

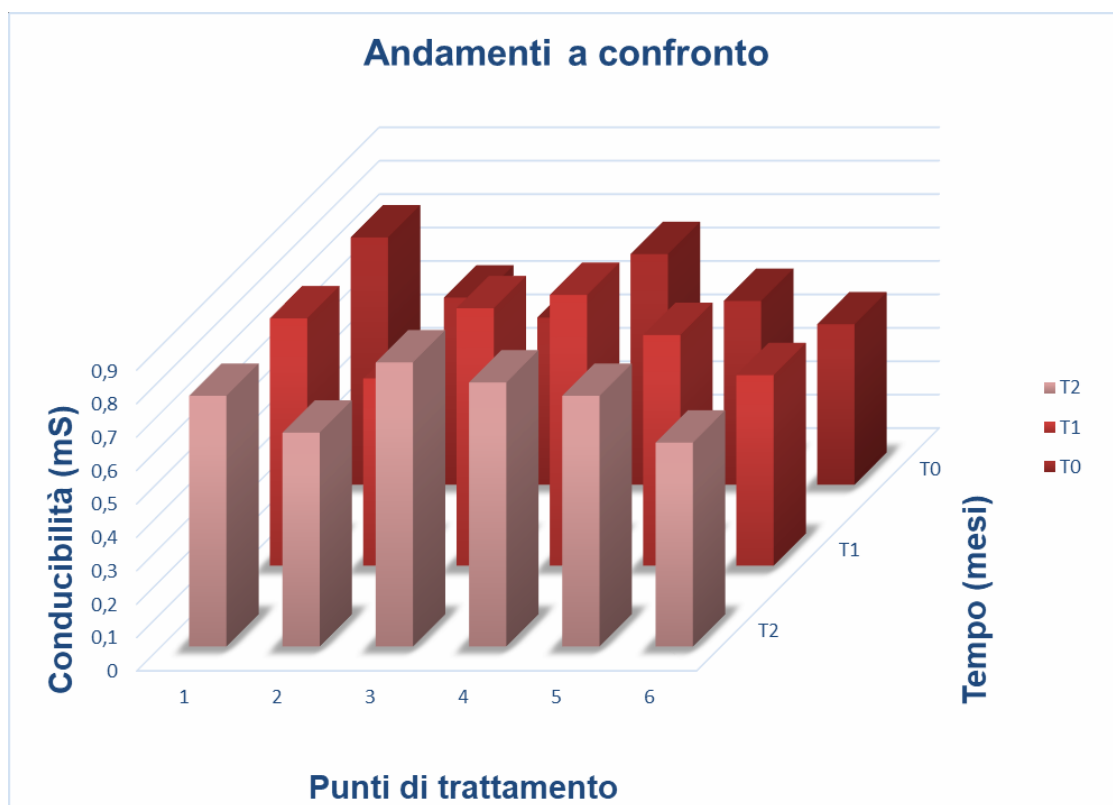


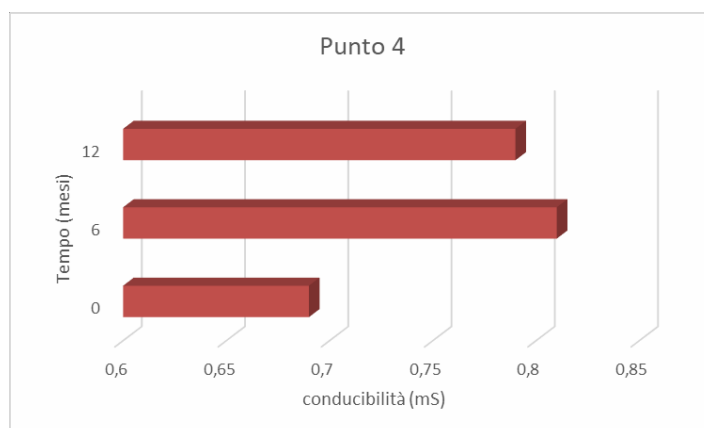
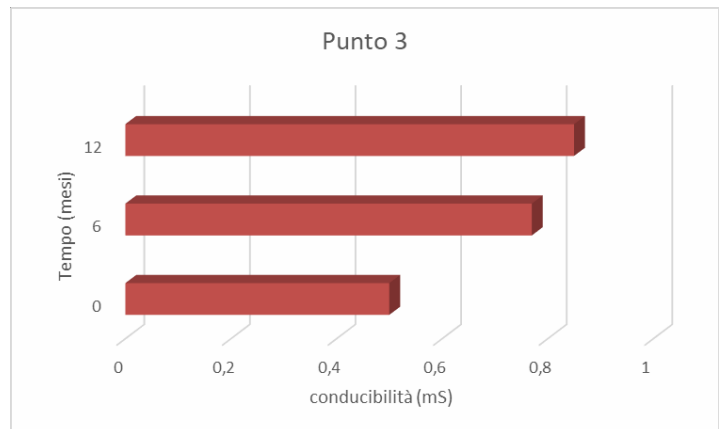
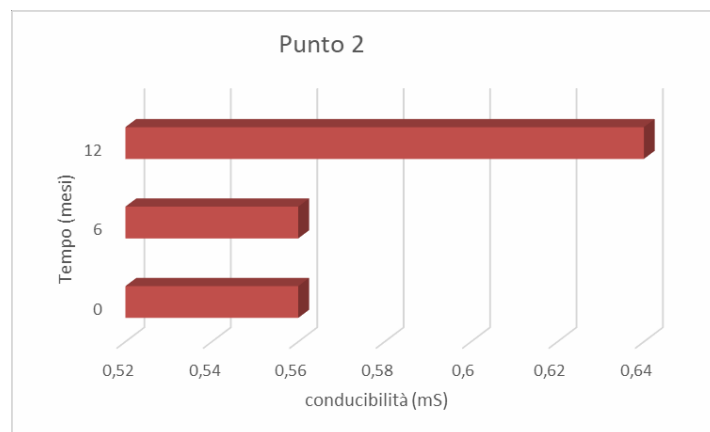
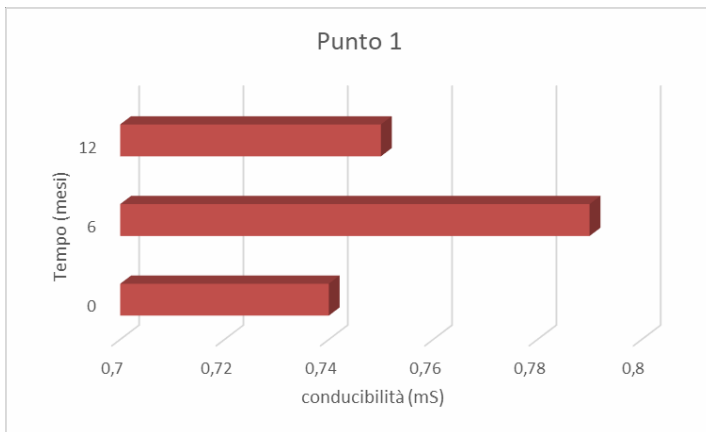
Grafico 7: confronto degli andamenti della conducibilità monitorati a 6 e 12 mesi dalla prima pulitura.

I controlli condotti dopo 6 mesi (T1) dalla prima pulitura e a 12 mesi (T2) hanno dimostrato che il trattamento non è stato efficace in quanto la superficie era nuovamente ricoperta da efflorescenze e i test di conducibilità hanno confermato un aumento dei valori.

Dal grafico 7 è possibile vedere come gli andamenti successivi al primo non abbiano subito una diminuzione, ma al contrario a 12 mesi (T2) i valori in alcuni punti di trattamento sono aumentati.

Di seguito sono riportati gli andamenti delle conducibilità rilevate in 12 mesi su ogni punto trattato.

Rispetto agli andamenti visti per la casistica precedente (Bubbio, antico cascinale), in questo presentano un trend oscillatoriocrescente. Questo comportamento è da attribuirsi alla nuova formazione di sali sulla superficie trattata.



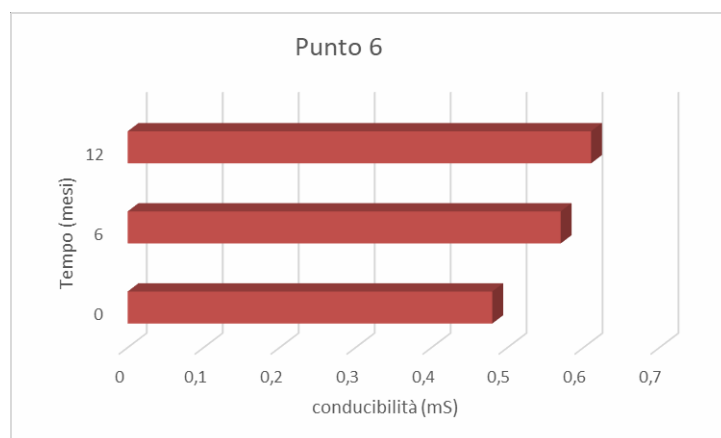
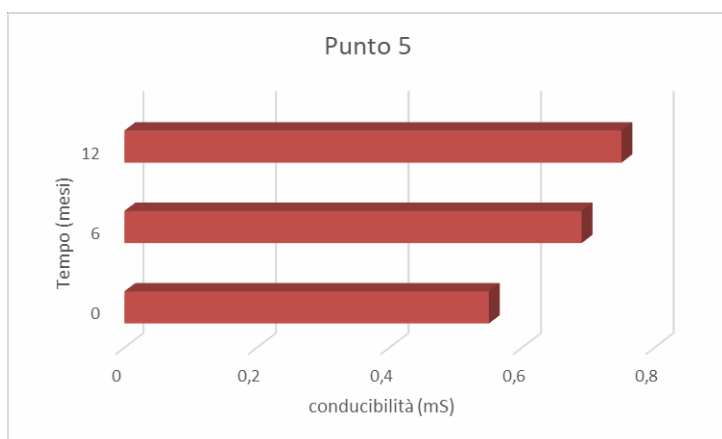


Grafico 8: andamenti della conducibilità in 12 mesi per ogni punto trattato.

3.2.4 Conclusioni sull'applicazione del metodo a casi reali

L'applicazione del metodo estrattivo ad aspirazione per la pulitura delle superfici affette da degrado salino ha interessato due casi reali: il primo sito nelle Langhe astigiane presso un antico cascinale, il secondo ha riguardato la Chiesa di Santa Giulia in Monastero Bormida.

Presso l'antico cascinale l'intonaco della parete nord-ovest presentava un'alta percentuale di efflorescenze sulla superficie, dovute alla risalita di umidità dal terreno. Le analisi XRD condotte su campioni di intonaco ed efflorescenze saline hanno confermato che il degrado era prodotto da sali di Na_2SO_4 , noto per generare forti stress nella porosità dei materiali. La pulitura condotta con il metodo estrattivo ad aspirazione ha interessato un'area di 50 x 80 cm ed ha permesso di rimuovere totalmente i sali. I monitoraggi eseguiti per 18 mesi a cadenza semestrale hanno dimostrato che non si è verificata più la ricomparsa di efflorescenze saline, questo anche perché preventivamente all'intervento di pulitura, la muratura era stata isolata attraverso un'intercapedine tra fondamenta e terreno. L'operazione di isolamento ha eliminato la fonte continua di umidità e di conseguenza l'apporto di sali solubili. È importante considerare che in una situazione di degrado salino per risalita capillare, gli impacchi estrattivi o il metodo

estrattivo sono dei palliativi che si limitano alla pulitura superficiale dell'opera, ma per risolvere il problema è necessario eliminare la sorgente del degrado, come in questo caso è avvenuto con l'isolamento delle murature. Questa azione ha garantito che la pulitura sia stata efficace e duratura. Il trattamento pulente ha quindi rimosso i sali presenti e dal momento che la sorgente principale di degrado è stata estinta non è stato necessario intervenire ulteriormente con altre ripetizioni.

La Chiesa di Santa Giulia presenta una situazione complessa rispetto alla precedente, in quanto sotto la pavimentazione vi sono delle cisterne di raccolta dell'acqua, che producono un costante apporto di umidità alla struttura.

La superficie del tassello di pulitura (di 20x15 cm) è stata suddivisa in 6 ulteriori aree ognuna trattata con una spugna differente; l'uso di queste ultime ha fornito la conducibilità specifica nel dato punto trattato. La pulitura eseguita con la portata di flusso alta (0,50 m³/min) ha richiesto la continua vaporizzazione della superficie con acqua deionizzata. A seguito del primo trattamento la superficie appariva pulita e priva di efflorescenze saline, i controlli eseguiti a distanza di sei mesi però hanno mostrato la ricomparsa dei sali. A conferma anche le misure di conducibilità dimostrano che i valori registrati al T0 (primo trattamento) non sono diminuiti come nel caso di Bubbio, ma aumentati. La causa della ricomparsa dei sali e dell'inefficacia del metodo è da ricercare nella presenza delle cisterne dell'acqua esistenti sotto la pavimentazione della chiesa. Il costante apporto di umidità ha causato la completa contaminazione dei materiali costituenti le murature. La pulitura non ha dato risultati se non nell'immediato in quanto l'umidità è sempre costante, quindi i sali disposti nel paramento murario sotto lo strato di intonaco sono stati nuovamente veicolati in superficie. Questa casistica ha ribadito che una pulitura delle superficie con efflorescenze saline è inutile, se non viene attuata preventivamente un'azione di bonifica delle cause che generano il degrado. Ovviamente questa situazione presenta molte complessità in quanto la struttura essendo antica non è facile da isolare e non permette di intervenire con operazioni di muratura arbitrarie, dato che è sottoposta a vincolo di tutela da parte della Soprintendenza. In futuro se il degrado sarà sempre presente diverrà necessario intervenire su gli intonaci, già sostituiti nel XIX secolo, di certo per far fronte a questo medesimo problema. In conclusione il metodo estrattivo ad aspirazione non ha dato i risultati dimostrati in precedenza a Bubbio, perché in questo caso la fonte di umidità non è stata isolata.

Il metodo estrattivo permette in effetti una maggiore veicolazione dei sali rispetto l'impacco di polpa di cellulosa, ma non può svolgere un'azione migliorativa per quello che riguarda i materiali disposti nelle profondità.

4. Misure diagnostiche non invasive per l'individuazione di sali nei materiali porosi.

La problematica della presenza di sali all'interno dei materiali d'interesse artistico è molto studiata e sentita, come descritto in precedenza il degrado deve essere prima di tutto compreso così da poter far fronte con le soluzioni più appropriate. Il compito di comprendere viene affidato alla “diagnostica”, che è la scienza che si occupa appunto di indagare e diagnosticare il “male”. Il termine è da sempre stato associato al campo medico, ma ultimamente è stato introdotto anche nel settore dei beni culturali. La diagnostica applicata ai beni artistici si occupa di studiare i materiali costituenti l'opera, il suo degrado e le cause che l'hanno prodotto. La diagnostica sfrutta tecniche analitiche e strumenti scientifici al fine di caratterizzare qualitativamente e quantitativamente il materiale di studio. Ovviamente la panoramica generale di un bene artistico può essere ricostruita solo grazie alla collaborazione di più figure, diagnostici, restauratori, storici dell'arte, archeologi, ecc, ognuno dei quali si occuperà di indagare gli aspetti di propria competenza.

La diagnostica ha un ruolo fondamentale per la comprensione e lo studio di un'opera, oltre che ricoprire un ruolo molto importante in quanto le “diagnosi” sono fondamentali prima di qualsiasi intervento di restauro. Purtroppo nel panorama italiano attuale non sempre la diagnostica precede un intervento di restauro, spesso i fondi da dedicare all'intervento di restauro non comprendono la parte da destinare alla diagnostica. La diagnostica è vista ancora, specialmente nei circuiti di musei più piccoli, come una spesa che si può evitare, facendola apparire come un approfondimento da destinarsi solo a opere di grande importanza. Nel contempo però si sta cercando di sensibilizzare e sviluppare una consapevolezza alla diagnostica, come passaggio obbligatorio prima di ogni tipo di restauro, facendo comprendere che ogni opera, minore o “maggiore” deve essere sottoposta a diagnostica indipendentemente dal suo valore e fama.

Per il degrado da sali esistono molte tecniche diagnostiche per l'individuazione e la caratterizzazione di questo, nello specifico basate su mappature, realizzate con tecniche analitiche come la termografia o tecniche conduttimetriche [53, 60]. Nel 2017 in collaborazione al Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Zaragoza, è stata studiata una metodica per definire la distribuzione salina nei materiali lapidei; questa è stata desunta da una tecnica nota in campo geologico per le prospezioni geofisiche dei terreni [7]. La metodica ha portato

allo sviluppo di un modello preliminare che correla la resistenza del materiale alla presenza di sali, inoltre è applicabile in piccola scala e prevede misure non invasive per il materiale.

4.1 Tecniche geofisiche

Queste misure coinvolgono alcuni parametri fisici caratteristici dei materiali presenti nel sottosuolo, che condizionano una determinata quantità geofisica misurata da apposite strumentazioni, a seconda della tecnica che si utilizza. I principali metodi di prospezione geofisica, energizzando in modo opportuno il terreno, misurano le variazioni di alcune grandezze fisiche. La tecnica studiata viene impiegata per le prospezioni dei terreni e si basa sull'utilizzo di una sonda verticale. Questa rientra nei metodi elettrici in corrente continua che utilizzano sorgenti artificiali di corrente per produrre un campo di potenziale elettrico all'interno del terreno. Generalmente, una corrente elettrica viene immessa nel terreno per mezzo di elettrodi puntuali, detti elettrodi di corrente, e si misura il potenziale elettrico attraverso altri due elettrodi chiamati elettrodi di potenziale. L'obiettivo che si intende raggiungere è la determinazione della distribuzione spaziale della resistività elettrica (ρ) o del suo reciproco ovvero la conduttività (σ), nel terreno. La resistività elettrica (ρ) di un materiale descrive la difficoltà che incontra la corrente al passaggio in un materiale, nello stesso modo può essere descritta la conduttività (σ), come la facilità che incontra la corrente elettrica ad attraversare un materiale. La conduttività e resistività di un materiale sono definite dalla I Legge di Ohm:

$$R=V/I$$

Dove

- R è la resistenza del conduttore;
- V è la differenza di potenziale nel circuito agli estremi della resistenza;
- I è l'intensità di corrente.

Nello specifico è stata considerata la tecnica che prevede l'impiego di una sonda elettronica verticale, nota come SEV [7]. Inserendo nel terreno due elettrodi che vengono spostati a distanza sempre maggiore, la corrente elettrica attraverserà il materiale ad una profondità sempre maggiore. Quindi in base alla distanza tra gli elettrodi AB si otterrà la misura ρ a diverse profondità. Da questa tecnica si sono sviluppati studi di resistività per la definizione di caratteristiche petrofisiche delle rocce e dei materiali porosi impiegati in costruzione [61-63].

Nel settore dei Beni culturali sono presenti indagini che prendono in considerazione la misura

della resistività del materiale lapideoo contaminato da sali [64] e in campo archeologico per l'individuazione di siti archeologici interrati o ipogei [65]. Queste tecniche però non vengono impiegate ad aree di piccole dimensioni, pertanto è stato necessario studiare ed ottimizzare una procedura di laboratorio, per rendere il metodo applicabile a opere d'arte mobili e immobili di dimensioni ridotte e soggette a degrado salino.

4.2 Descrizione della procedura e scopo

Partendo dalla tecnica geologica per le prospezioni, si è provato a creare un modello preliminare basato sulla generazione di un campo di potenziale elettrico da impiegare in piccola scala senza l'ausilio di elettrodi inseriti all'interno del materiale, ma semplicemente appoggiati alla superficie. Questa ricerca propone un metodo per l'identificazione del degrado salino presente in un manufatto artistico mediante misure di resistenza. Gli obbiettivi posti sono stati:

- la trasposizione di una tecnica sfruttata su larga scala (100 metri) a piccola scala (10 cm);
- la non invasività utilizzando misure “*face to face*” senza la perforazione del materiale.

Le misure sono state condotte sulla superficie di campioni di materiale lapideo naturale posizionando gli elettrodi a distanza sempre crescente al fine di valutare la profondità di misura.

Sono state considerate 9 tipologie di lapideo naturale a differente porosità:

- Molto poroso: Arenaria de Uncastillo
- Medio Poroso: Arenaria de Moncallio Rossa; Arenaria de Moncallio Grigia; Arenaria de Alastruey, Arenaria Campanil.
- Poco Poroso: Alabastro; Travertino giallo, Calizia.

Per successivi test con sali è stata considerata un'arenisca Campanil.

4.3 Studio sull'interfaccia “face to face”

Il primo aspetto preso in considerazione è stato lo studio e definizione di misure non invasive. Come descritto in precedenza la tecnica geofisica prevede l'inserimento di elettrodi entro il terreno, e la misura della resistenza del materiale attraversato da una corrente. Nel nostro caso l'inserimento di elettrodi all'interno del materiale era da evitare, in quanto l'obbiettivo che ci siamo preposti era la realizzazione di una metodica non invasiva da impiegare sulle opere di interesse artistico. Quindi è stata sviluppata una tecnica “*face to face*” dove gli elettrodi ad

anello del diametro di 8 mm sono a contatto con la superficie, e collegati ad un MegaOhmetro. Per rendere possibile il passaggio di corrente e la registrazione della misura è stato necessario impiegare un gel conduttivo. È stata individuata l'idrossipropilcellulosa nota commercialmente con il nome di Klugel che è una colla in polvere, chimicamente neutra e reversibile, in soluzione ha pH neutro ed è solubile in acqua e in solventi organici, quali: alcool etilico, metilico e isopropilico. Aggiunto ad acqua crea un gel più o meno rigido in base alla proporzione di liquido. È caratterizzato da un alto potere tensioattivo, che aumenta il potere bagnante e diminuisce la capacità di penetrazione nei materiali porosi.

Per la prima prova è stato utilizzato il gel in proporzioni di 0,030g di Klucel anidro miscelato con 0,006 ml di acqua deionizzata su cui sono stati poggiati gli elettrodi.

A seguito di questo primo test è stato appurato che dopo la rimozione dell'elettrodo e del gel la superficie restava leggermente macchiata dai residui, pertanto è stato applicato sotto i punti di misura un film si carta giapponese.



Figura 32: particolare degli elettrodi posizionati sulla superficie del campione.

Si è visto che l'applicazione del gel libero sulla superficie non è ottimale per le misure, in quanto la distribuzione superficiale non è uguale per tutte le prove e l'acqua del gel è soggetta ad evaporazione, con conseguente irrigidimento del film. Per fronteggiare questa problematica il gel è stato inserito in una capsula cilindrica di plastica morbida, aperta alle estremità così da permettere il contatto con la superficie del campione in basso e con l'elettrodo in alto. Sono state utilizzate due capsule di altezza diversa, così da poter contenere differenti quantità di gel.

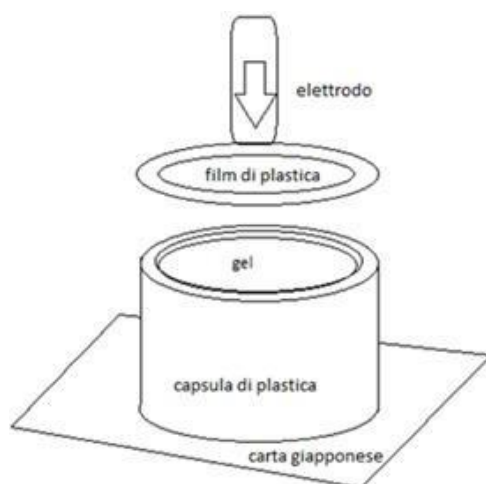


Figura 33: schema del secondo tipo di interfaccia con il gel nell'involucro di plastica.

La soluzione di incapsulare il gel ha permesso di ridurre l'asciugatura dello stesso e migliorare il contatto tra gli elettrodi e la superficie di prova, inoltre sopra l'elettrodo è stato posizionato un film trasparente di plastica per ridurre al minimo l'evaporazione superficiale.

Le capsule scelte hanno dimensioni rispettive di:

- 4 mm di altezza e diametro di 9 mm per contenere un gel di 0,060g di Klucel anidro e 0,012 ml di acqua deionizzata.
- 2 mm di altezza e diametro di 9 mm per contenere un gel di 0,040g di Klucel anidro e 0,008 ml di acqua.

Il rilascio di acqua del gel incapsulato è stato confrontato con quello del gel libero, pesando a tempi noti il volume dei gel, i dati riportati in tabella sono espressi in g.

Tabella 12: quantità di acqua persa dal gel a tempi noti.

	15 sec	30 sec	60 sec	180 sec	300 sec	600 sec
A	0,002	0,0045	0,008	0,0105	0,014	0,017
B	0,003	0,003	0,005	0,006	0,008	0,010
C	0,001	0,001	0,002	0,002	0,004	0,005

Dove:

- A= gel libero (miscela di 0,030g Klugel e 0,006 ml di acqua deionizzata).

- B= capsula di plastica morbida con gel (miscela di 0,060g di Klugel e 0,012 ml di acqua deionizzata).
- C= capsula di plastica morbida con gel (miscela di 0,040 g di Klugel e 0,008 ml di acqua deionizzata).

Da Tabella12 si evince come (A) gli elettrodi con il gel posizionati direttamente a contatto della superficie rilascino maggiore quantità di liquido 0,017g in 600 secondi (10 minuti), sebbene contengano la quantità inferiore di gel (Klugel 0,030 g in 0,006 ml); questo è dovuto alla distribuzione non controllata del gel sulla superficie di contatto.

Segue il B, cioè la capsula contenente la quantità maggiore di gel (Klugel 0,060g in 0,012 ml di acqua deionizzata) che rilascia 0,010 g di acqua in 600 secondi (10 minuti).

Infine C, la capsula con la quantità di gel intermedia (Klugel 0,040g in 0,008 ml acqua deionizzata) risulta essere quello che rilascia la minore quantità di acqua 0,005 g in 600 secondi (10 minuti). Per ogni quantità di gel è stata fatta una prova per vedere come la misurazione della resistenza del materiale viene influita dalla quantità di acqua di ogni gel. Sulla superficie di un campione (Arenaria Alastrurey) sono state condotte 16 misurazioni mantenendo un elettrodo fisso in un punto (A) e spostando l'altro (B) ogni cm.

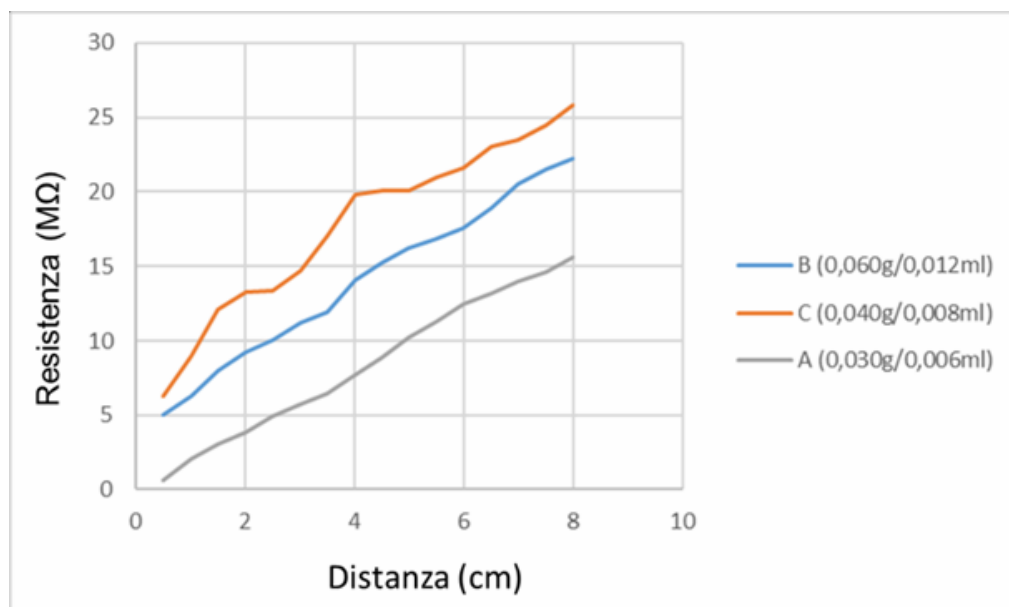


Grafico 9: trend misura condotta con le tre differenti quantità di gel e contatto.

In Grafico 9 sono riportati gli andamenti della Resistenza espressa in MΩ registrati per ogni cm della lunghezza del campione con le differenti quantità di gel.

Dal grafico si evince che la misura maggiormente lineare e con R inferiore è stata definita dall'impiego del gel libero posto a diretto contatto della superficie.

Segue l'andamento B ottenuto dal gel (0,060g in 0,012ml) che inizia però a presentare delle oscillazioni, queste aumentano nel trend successivo ottenuto con la quantità di gel C (0,040g/0,008ml). Si noti come quest'ultimo presenti valori di R superiori ai trend precedenti.

La differenza di R tra i trend è dovuta alla quantità di liquido che penetra nel campione e crea una rete connettiva tra i punti di misura. Per gli elettrodi posizionati sul gel libero non c'è controllo nella propagazione di quest'ultimo sulla superficie porosa, per tanto il passaggio di corrente risulta migliore. Per gli altri due andamenti si può notare come il passaggio della corrente diminuisca in rapporto alla quantità di acqua rilasciata dalle capsule di plastica, minore è l'apporto di acqua, maggiore è la Resistenza e maggiore è la difficoltà che incontra la corrente a passare dal punto A al punto B. In tutti e tre gli andamenti si osserva come questi tendano ad aumentare i valori di R con l'aumento della distanza tra gli elettrodi.

L'utilizzo di elettrodi su gel libero oltre a non permettere un buon controllo della dispersione di liquido nel campione, causa anche una maggiore estensione dell'alone di contatto sulla superficie di misura. I test che vengono descritti successivamente sono stati condotti con la quantità di gel C in quanto evita un eccessivo rilascio di liquido entro il materiale e permette di definire le variazioni di porosità del materiale.

4.4 Metodo di prova

4.4.1 Materiali e Strumenti

L'attenzione è stata posta su 8 tipi differenti di materiali lapidei a diversa porosità e composizione:

- Molto poroso: Arenaria de Uncastillo
- Medio Poroso: Arenaria de Molcallio Rossa; Arenaria de Moncallio Grigia; Arenaria de Alastruey.
- Poco Poroso: Alabastro; Travertino giallo, Calizia de Calatorao.

Misure campioni: 15x10 cm, h. 2 cm.

Per le misure su materiale lapideo contaminato da sali è stata utilizzata l'Arenisca Campanil delle dimensioni di 10x10x5 cm.

Pretrattamento dei campioni:

Dalle prove preliminari si è visto che ogni materiale non pre trattato forniva dati non ripetibili, in quanto i risultati dipendevano dai parametri ambientali.

Per tanto si è deciso di pre-condizionare in stufa tutti i campioni per 6 h a 95°C fino a massa costante. Inoltre prima della misura i campioni sono stati posizionati in essiccatore a raffreddare per 14 ore.

Il raffreddamento molto lento e caratteristico di ogni pietra ha richiesto questo tempo per omogeneizzare la temperatura superficiale.

4.4.2 Parametri petrofisici dei materiali studiati

Dalle prove per il contatto “*face to face*” si è visto come l’acqua influisca sulle misure di resistenza del materiale, ovviamente a condizionare la penetrazione del liquido nel campione è la porosità specifica di ogni materiale. Prima di condurre le misure di resistenza è stato analizzato l’angolo di contatto superficiale di ogni campione. La misura dell’angolo di contatto, effettuata con il “metodo della goccia sessile”, è una tecnica ottica per determinare le caratteristiche di bagnabilità della superficie di un solido ad opera del liquido impiegato. L’angolo di contatto dà un’indicazione della forza relativa delle interazioni del sistema liquido/solido/aria. È esperienza comune che una goccia di liquido posta su una superficie piana mostri una tendenza a modificare la sua forma a seconda delle caratteristiche della superficie e del liquido usati. Più la goccia è simile alla superficie solida, più la goccia sarà piatta. Se, al contrario, tra la superficie solida ed il liquido non vi sono interazioni apprezzabili, la goccia avrà una forma simile ad una sfera, per minimizzare il contatto con essa. Per quantificare tale fenomeno si introduce il concetto di angolo di contatto, definito come angolo α , che la superficie orizzontale forma con la tangente nel punto di contatto dell’interfaccia liquido-aria, liquido-solido, solido- aria.

L’angolo di contatto rappresenta una misura della bagnabilità, ovvero della relazione tra le tensioni interfacciali delle superfici di separazione.

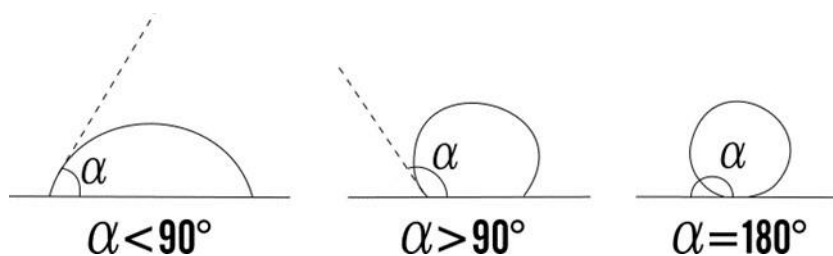


Figura 34: schema angolo di contatto (fonte: www.youmath.it).

Da Figura 34 si evince che se l'angolo di contatto tra la superficie in esame e la goccia di acqua in aria è superiore a 90° la bagnabilità è nulla; questo può essere applicabile al caso dell'alabastro, per il quale non è stato possibile registrare alcuna variazione di R con lo strumento a disposizione (MegaOhmetro).

In Figura 35 sono visibili i comportamenti di una goccia di acqua sulla superficie di ogni materiale preso in esame: l'arenaria Moncallio rossa e grigia, l'arenaria Alastruey, Arenaria Uncastillo e Calizia presentano un angolo $\theta < 90^\circ$, questo dimostra la loro parziale bagnabilità, confermata anche dalle misure di resistenza in quanto l'assorbimento di acqua da parte del materiale ha permesso di misurare la variazione di R. Mentre per l'alabastro l'angolo $\theta > 90^\circ$, questo indica che la sua bagnabilità è nulla e spiega l'impossibilità di condurre misure di Resistenza con il range di $M\Omega$ utilizzato per gli altri lapidei.

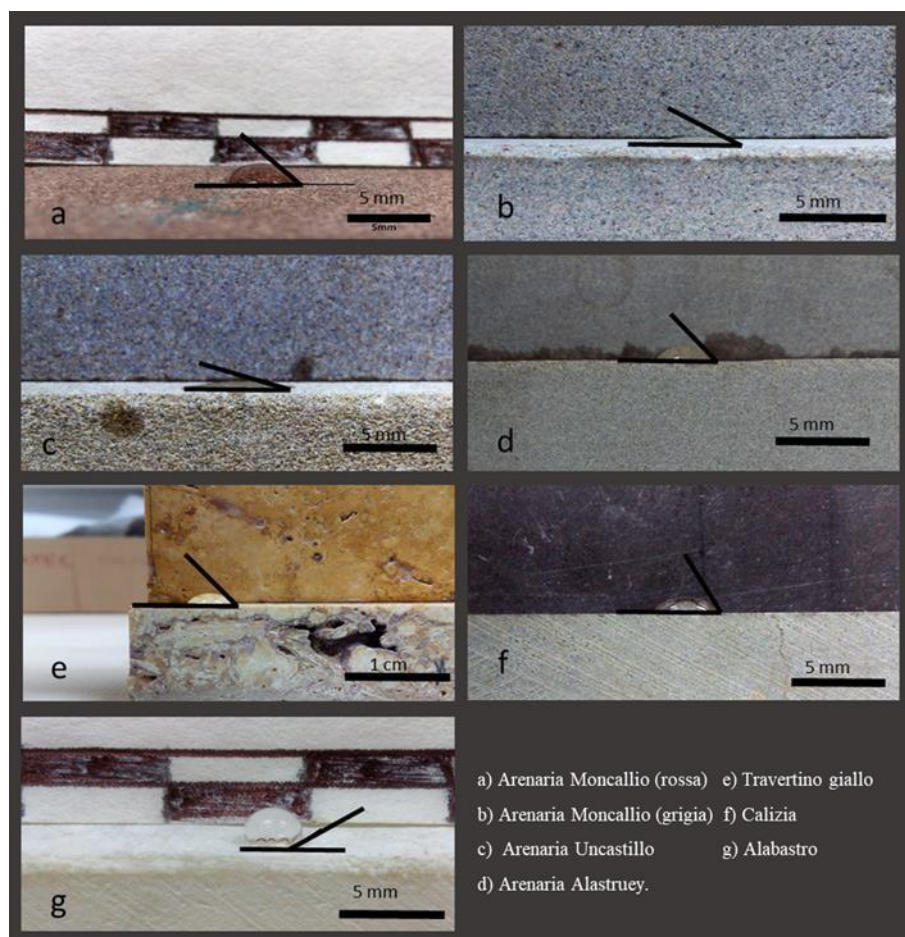


Figura 35: immagini dell'angolo di contatto su differenti materiali.

4.4.3 Misurazioni

Le misure di resistenza sono state acquisite con un MegaOhmetro con scala in $M\Omega$ (Mega Ohm), in quanto la resistenza dei materiali esaminati è molto elevata, quindi è necessario uno strumento che raggiunga tensioni che vanno da 500 volt ad un massimo di 10.000 volt. Per ogni tipo di materiale sono stati scelti 5 campioni da posizionare uno sull'altro al fine di ottenere una pila di circa 10 cm (2 x 5 cm) inframmezzati da filtri di carta assorbente, che durante le prove sono stati bagnati, successivamente si è previsto di sostituire i filtri di carta con campioni di materiale lapideo contaminati da sali. Alla serie di campioni è stata applicata una pressione data da due morsetti posti sui lati corti; (l'applicazione di una pressione costante si è resa necessaria per compattare i campioni e limitare la presenza di aria e vuoti tra i vari livelli). Si è visto nelle prove preliminari che le misure condotte senza i morsetti risultavano maggiori circa del 10% in resistenza, (percentuale desunta da media su 5 misurazioni). La scelta di sovrapporre più livelli intermezzati da filtri di carta è dovuto al fatto che con questa tecnica desunta dal SEV, la distanza tra gli elettrodi A e B permette il passaggio di corrente ad una profondità corrispondente alla metà della distanza tra i due. Quindi ci aspettavamo di rilevare

una variazione di R quando la distanza tra A e B corrispondeva alla profondità a cui era presente il filtro di carta bagnato.

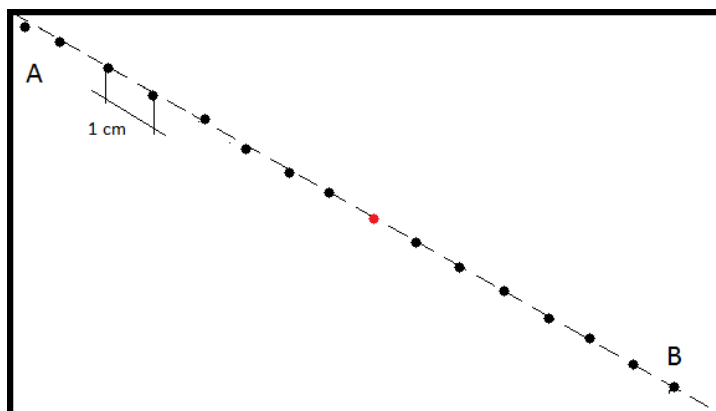


Figura 36: schema della diagonale di misura.

Sulla superficie è stata considerata la distanza da spigolo a spigolo con 16 distanze al fine di rilevare le variazioni di R ogni centimetro (come in Figura 36); l'elettrodo A è rimasto fisso mentre l'elettrodo B veniva mosso ogni cm per rilevare le variazioni di R. Per queste prove è stata utilizzata la capsula C con il gel in quantità ridotta (Klugel anidro 0,040 g in 0,008 ml di acqua).

I filtri di carta assorbente sono stati inseriti tra il 2-3 campione e il 3-4 come si evince in Figura 37.

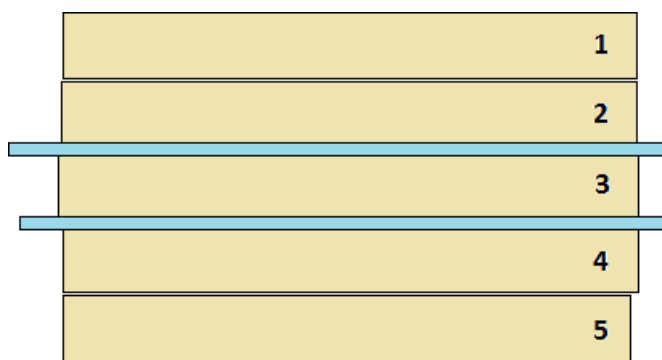


Figura 37: schema della disposizione dei filtri di carta nella sovrapposizione dei campioni.

La prima misura è stata eseguita in secco a T° ambiente (21°C), successivamente lo strato di carta C1 (tra 3-4) è stato imbevuto con 3 ml di acqua deionizzata mediante una microsiringa e sono state nuovamente ripetute le 16 misure sulla superficie. In questo primo caso ci si aspettava

che la distanza di 12 cm tra gli elettrodi A e B rilevasse un abbassamento di R dovuto all'umidità presente a 6 cm di profondità.

Successivamente anche lo strato C2 (2-3) è stato imbevuto con 3 ml di acqua deionizzata con la medesima metodica al fine di rilevare la variazione di R a 4 cm di profondità quando gli elettrodi A e B erano ad una distanza di 8 cm.

La procedura è stata eseguita 5 volte per ogni tipologia di campione, così da verificare la ripetibilità della prova e approssimare l'errore di misura.

Le misure hanno mostrato che la Resistenza registrata a campioni asciutti è differente in base al materiale considerato, così con la presenza di acqua si ha una diminuzione di Resistenza per tutti i 16 punti di misura e non è stato possibile identificare una diminuzione di R solo nelle distanze A-B di 12 cm e A-B di 8 cm come ci si aspettava.

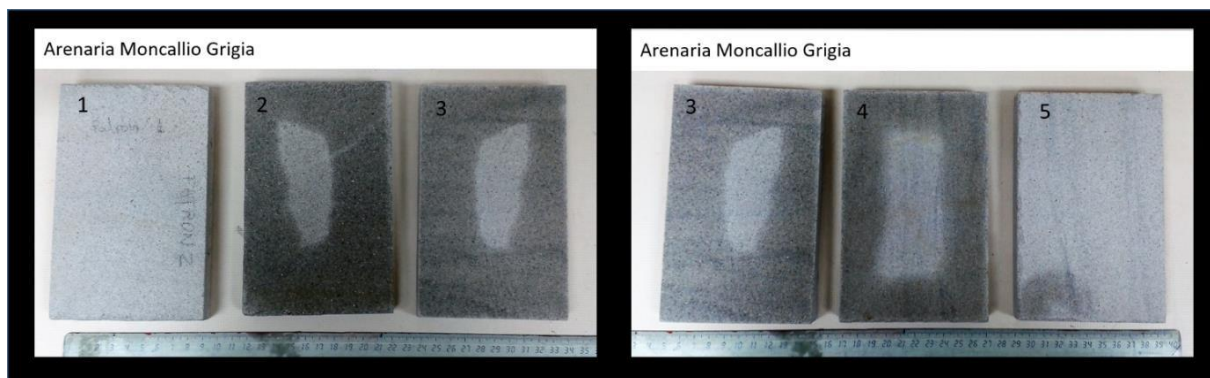


Figura 38: campioni di Arenaria Moncallio Grigia dopo l'assorbimento di acqua dalla carta assorbente.

In Figura 38 si vede come il materiale ha assorbito il liquido attraverso il filtro di carta; a sinistra si vedono le due superfici a contatto del campione 2 e 3, si noti come la parte centrale del campione è rimasta asciutta, in quanto l'aggiunta di acqua deionizzata è avvenuta attraverso i bordi del filtro che sporgevano oltre il perimetro dei campioni. Il medesimo comportamento si evince nelle superfici di contatto 3 e 4. Non è stato possibile condurre la misura su tutte le tipologie di pietra, per l'alabastro e il travertino giallo i valori di di R superavano il limite massimo dello strumento.

4.4.4 Risultati

Lo studio per una metodica non invasiva da impiegare per la diagnosi di inquinamento salino mediante misure di resistenza ha previsto una prima fase di ottimizzazione della misura “face

to face” al fine di evitare la perforazione del materiale. È stato individuato un gel conduttivo a base di Klugel e acqua, che usato libero sulla superficie causava problemi di eccessiva dispersione di acqua nel campione, è stato quindi incapsulato in cilindri di plastica di piccole dimensioni (2 mm di altezza) che permettono un buon controllo del rilascio di liquido e del contatto con gli elettrodi.

La prima fase di misurazione ha riguardato campioni di materiale lapideo naturale caratterizzato da differente porosità, purtroppo non è stato possibile registrare le misure per tutti i litotipi in quanto alcuni presentavano una bagnabilità della superficie molto bassa o nulla (es. Travertino giallo e Alabastro), e una resistenza molto elevata, che andava oltre il limite massimo di misura dello strumento utilizzato (MegaOhmetro con limite a 2000 MΩ). Le misure hanno previsto la sovrapposizione di 5 campioni dello stesso

materiale, con due fogli di carta assorbente posizionati rispettivamente tra il campione 2 e 3, a 4 cm di profondità dalla superficie di misura e tra i campioni 4 e 5 a 8 cm di profondità in cui è stata introdotta dell’acqua. Le misure sulla superficie avrebbero dovuto registrare un abbassamento della R quando i due elettrodi A e B erano a 8 e 12 cm di distanza l’uno dall’altro. Questo perché ci si aspettava che il passaggio di corrente dal punto A al punto B dovesse seguire un percorso che raggiunge la metà della distanza tra i due elettrodi. Dai grafici riportati si possono vedere gli andamenti registrati su campioni asciutti, con il filtro di carta C1 bagnato (quello posizionato a 6 cm di profondità) e poi con il filtro C2 bagnato (posto a 4 cm di profondità dalla superficie).

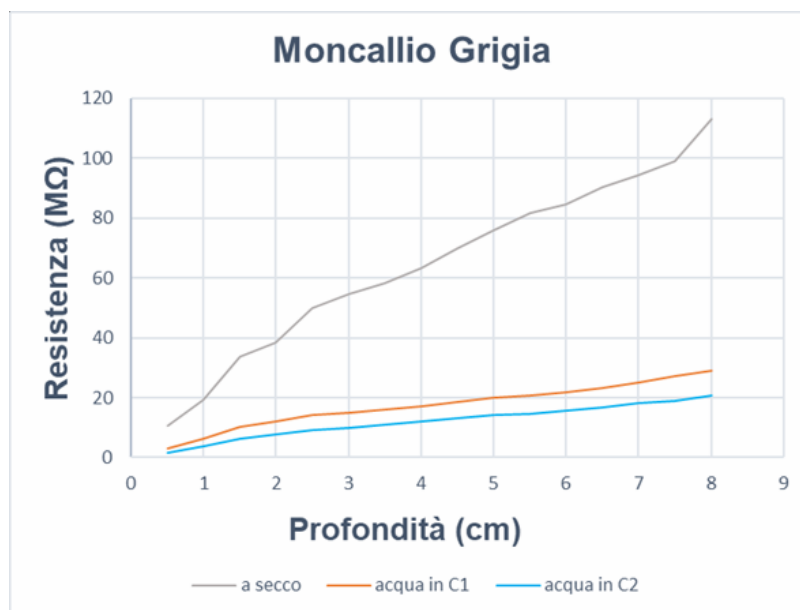


Grafico 10: Andamento della R in campioni di Arenaria Moncallio Grigia.

Dai grafici si noti come l'andamento senza l'inserimento di acqua nei filtri di carta presenti, dia alti valori di R, che tende ad aumentare con la distanza tra gli elettrodi A e B. Mentre per i valori di R registrati con il filtro C1 e C2 bagnati si ha un drastico abbassamento della linea, che però non presenta picchi o oscillazioni importanti come ci si aspettava, specialmente alle distanze tra gli elettrodi sopra indicate.

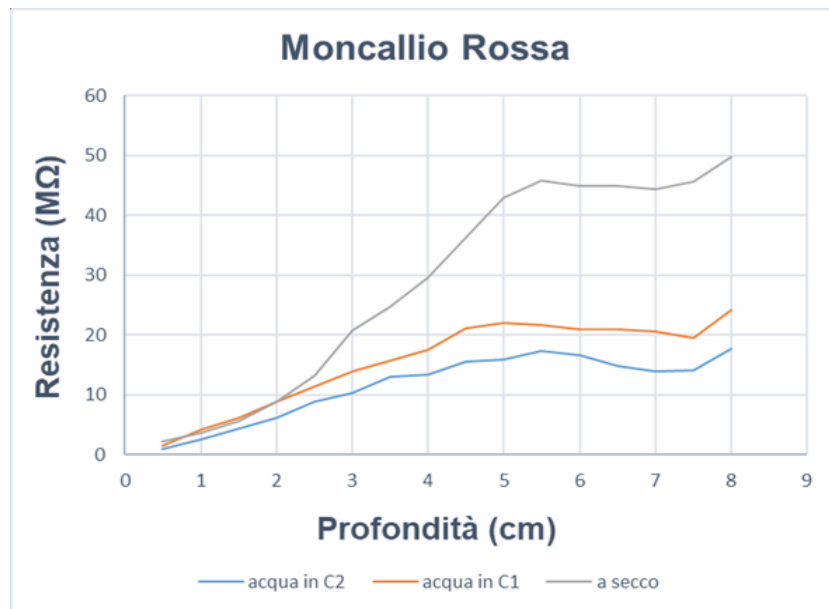


Grafico 11: Andamento della R in campioni di Arenaria Moncallio Rossa.

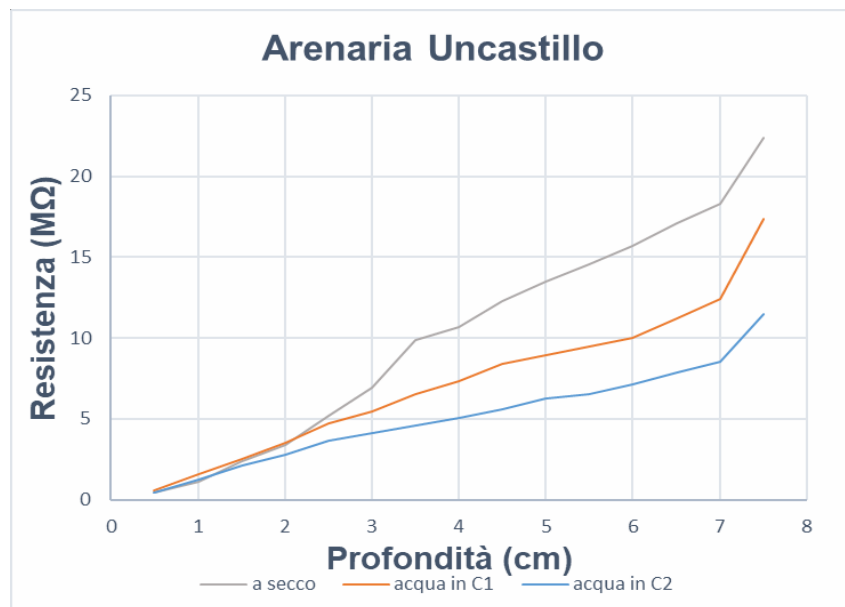


Grafico 12: Andamento della R in campioni di Arenaria Uncastillo.

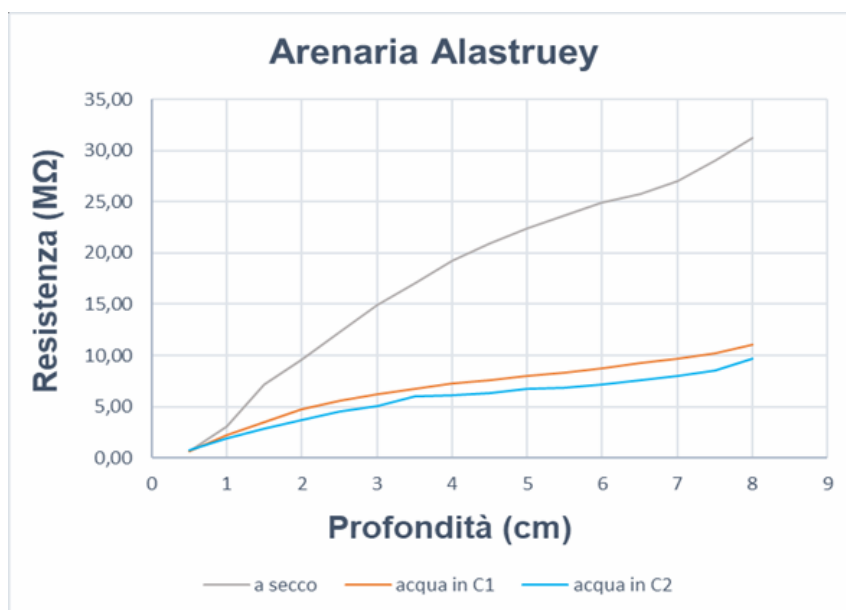


Grafico 13: Andamento della R in campioni di Arenaria Alastruey.

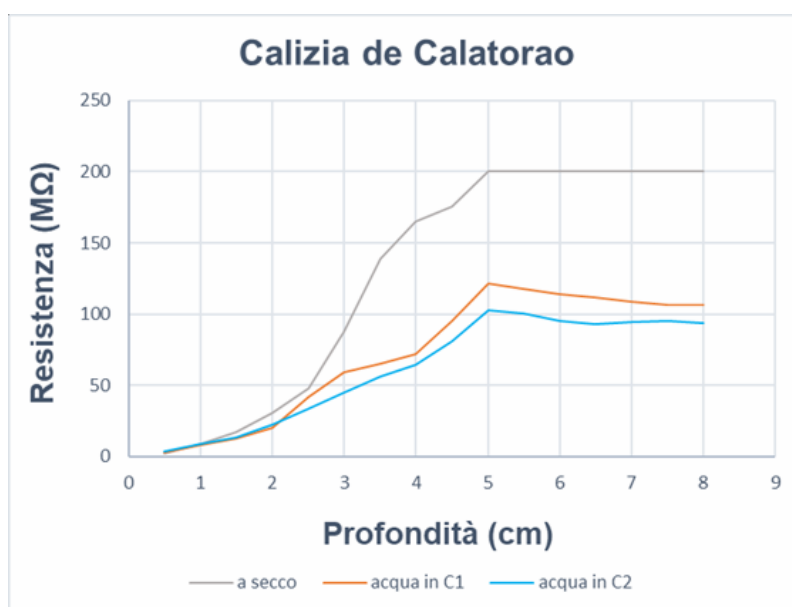


Grafico 14: Andamento della R in campioni di Calizia de Calatorao.

La morfologia della pietra e la sua porosità hanno influito sui risultati, infatti dalle prime prove era evidente come i campioni maggiormente porosi permettessero un più facile passaggio della corrente, mentre materiali poco porosi e con vuoti all'interno, come il travertino, non hanno permesso di registrare alcuna differenza di potenziale tra i due elettrodi. Dal grafico 14 del campione di Calizia, si evince che per le misure a campione asciutto non è stato possibile registrare tutti i valori, in quanto oltrepassavano il limite di misura dello strumento.

La misura dimostra come sia possibile registrare la Resistenza di materiali lapidei in base alla presenza di acqua al loro interno, in quanto questa influisce sul passaggio di corrente e ne abbassa la resistenza.

Queste prime misurazioni hanno dimostrato che gli elettrodi applicati attraverso la tecnica “*face to face*” permettono di condurre le misure di resistenza; la presenza di acqua tra i campioni però non è stata individuata come aspettato, ma ha influito su tutto l’andamento delle misure senza confermare che la distanza tra gli elettrodi A e B permette un passaggio di corrente alla profondità pari alla metà della distanza tra i due punti di misura.

4.4.5 Misure con sali

Una volta definito il protocollo per le quantità di gel da impiegare e come svolgere le misure è stato applicato a campioni di arenisca Campanil contaminati con una soluzione di NaCl (3 molare) di dimensioni 10x10x5 cm. I provini sono stati pre condizionati in stufa a 95° C per 16 ore, posti a raffreddare in essiccatoio.

La contaminazione dei provini è avvenuta mediante immersione parziale con la soluzione di NaCl per 24 ore e successivamente sono stati posti ad essiccare a 110°C per un’ora.

Le misure sono state condotte su un solo campione non sovrapposto ad altri, registrando le variazioni di R sia del materiale pulito che su quello contaminato così da ottenere un confronto fra le due casistiche. Anche in questo caso è stata applicata la capsula gel C (Klugel anidro 0,040 g in 0,008 ml di acqua), provando a eseguire la misura con una differente disposizione degli elettrodi: lungo l’asse maggiore del campione, ma posizionando gli elettrodi paralleli (Figura 39) a 2 cm di distanza e mossi ogni 1 cm.

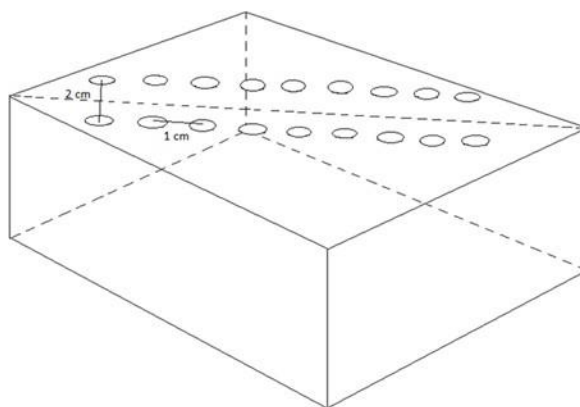


Figura 39: misure con elettrodi paralleli.

Le misure sono state eseguite a secco, solo con l'applicazione degli elettrodi e del gel incapsulato nelle proporzioni di Klugel anidro 0,040 g in 0,008 ml di acqua.

Per questo tipo di campione è stata provata una differente posizione degli elettrodi: in parallelo alla distanza di 2 cm l'uno dall'altro e spostandosi ogni 1 cm (Figura 39).

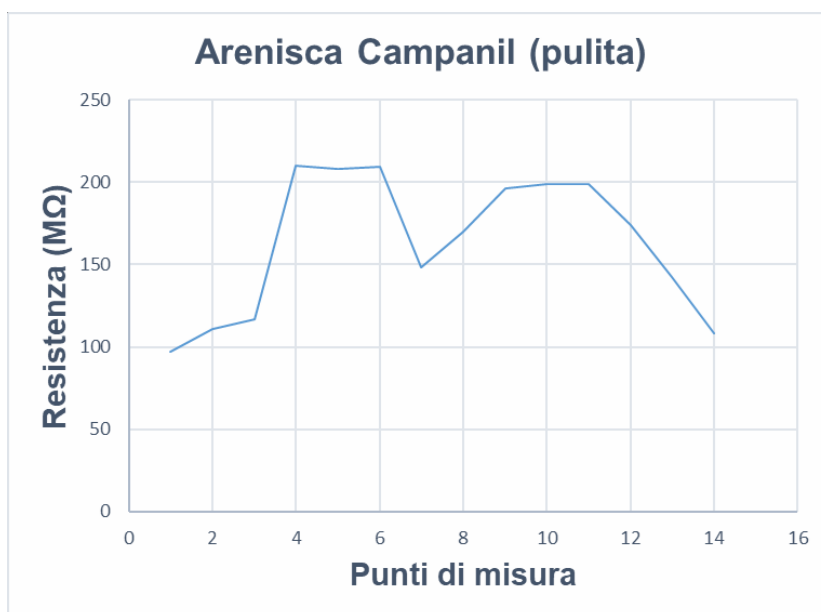


Grafico 15: Andamento della R in campione di arenisca Campanil priva di sali.

Il grafico 15 riporta l'andamento della R del campione di arenisca Campanil privo di sali così da ottenere un riferimento e valutare le possibili variazioni delle misure condotte su campione contaminato. L'andamento di R, in questo caso non è crescente come quello rilevato nella metodica a elettrodo a fisso; il grafico è ottenuto dal rapporto fra la resistenza registrata e il

punto superficiale a cui corrisponde. Dall'andamento di R il materiale presenta delle zone dove questa è più bassa, quindi potrebbe corrispondere a punti dove il materiale è maggiormente poroso e quindi la rete di capillari distribuisce maggiormente l'umidità assorbita dal gel.

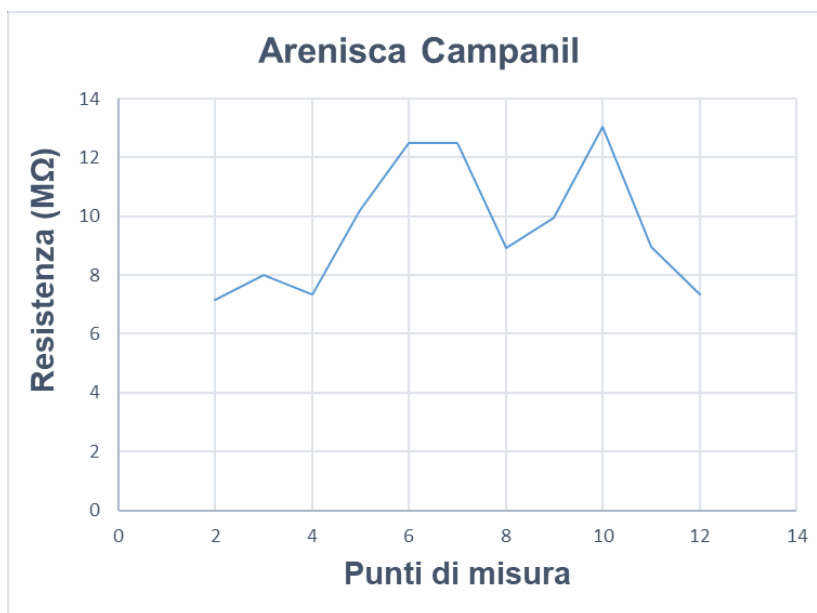


Grafico 16: Andamento della R in campione di arenisca Campanil con NaCl.

Il Grafico 16 riporta l'andamento misurato sul campione contaminato con NaCl, i valori di R sono scesi drasticamente, anche se mantiene un trend oscillatorio con picchi di resistenza più alti intorno ai punti 6 e 10. Anche in questo caso la presenza di sale ha influito sulla diminuzione dei valori della resistenza, rendendo il materiale maggiormente conduttivo. Considerando che l'andamento con picchi è simile al precedente, possiamo considerare che la distribuzione dei sali sia avvenuta maggiormente nei punti dove il materiale presenta una porosità maggiore e quindi si avrà una concentrazione più elevata in queste zone. Da letteratura [66] lo studio sulla disposizione dei sali entro i materiali, ha dimostrato che i lapidei microporosi presentano una maggiore quantità di sali nella zona centrale e lungo le superfici verticali, mentre i macroporosi presentano una distribuzione concentrica, cioè lungo le superfici e nel nucleo. L'arenisca Campanil è caratterizzata da una porosità mista (macropori e micropori) per tanto il NaCl tende a dislocarsi nel centro e lungo le superfici e il trend di Grafico 16 richiama questa disposizione.

4.4.6 Conclusioni

Lo studio condotto in sinergia con il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Zaragoza ha gettato le basi per lo sviluppo e l'ottimizzazione della metodica. Nei tre mesi di

collaborazione è stato possibile definire la parte riguardante la superficie di contatto materiale-elettrodo, sviluppando la tecnica “*face to face*”, che è completamente non invasiva per il materiale e permette misure di Resistenza su piccola scala. Le prove preliminari con filtri imbevuti di acqua non hanno dato i risultati attesi in quanto gli andamenti presentavano tutti una certa linearità. Sicuramente gli elettrodi hanno rilevato la R del materiale sia asciutto che bagnato, ma la presenza di acqua ha influito drasticamente su tutta la lunghezza, su cui sono state condotte le misurazioni. Anche per i campioni salati si è visto come la presenza di NaCl influisca nell’insieme sulla Resistenza del materiale, in quanto lo rende maggiormente conduttivo; però è stato possibile identificare un andamento che richiama la disposizione superficiale dei sali di NaCl. Sicuramente la posizione degli elettrodi in maniera lineare e parallela permette di ottenere delle informazioni sulla superficie del materiale e sotto di essa a non elevate profondità. Per esempio questa prima applicazione può essere impiegata per l’identificazione di distacchi o vuoti nel materiale (per esempio distacchi di intonaco). Continue prove ed ottimizzazioni dell’applicazione degli elettrodi, implementando le misure a quattro sensori, permetteranno di arricchire le informazioni ottenute in queste prove preliminari, al fine di creare un modello standardizzato e riproducibile.

Referenze

- [1] G. Torrielli, L. Gaggero, M. Ferretti, “Apparatus and method for treatment of porous materials”, International patent PCT/IB2015/055129.
- [2] G. Torrielli, L. Gaggero, V. Caratto, M. Ferretti, Innovative method and apparatus for deep cleaning of soluble salts from mortars and lithic materials; *Energy Procedia*, 97, 2016, 523-530.
- [3] L. M. Ottosen, I. V. Christensen, Electrokinetic desalination of sandstones for NaCl removal. Test of different clay poultices at the electrodes; *Electrochim.Acta*, 86, 2012, 192-202.
- [4] B.G Williams, D. Hoey, The use of electromagnetic induction to detect the spatial variability of the salt and clay contents of soils; *Australian Journal of Soil Research*, 25 (1), 1987,21-27.
- [5] L. Pel, A. Sawdy, V. Voronina, Physical principles and efficiency of salt extraction by poulticing; *J. Cult. Heritage*, 11 (1), 2010, 59-67.
- [6] V. Verges-Belmin, H. Siedel, Desalination of Masonries and monumental Sculptures by poulticing: a review; *Restoration of Buildings and Monuments*, 11 (6), 2005,391-408.
- [7] F.J. Sanchez, M.A de Andrés, I. Tardaguila, Prospeccion hidrogeologica en rocas igneas y metamorficas mediante Sondeo Elctricos Verticales; *Hidrogeologia y Recursos Hidraulicos*, 11, 1987, 557-566.
- [8] A. Licciulli, A. Calia, M. Lettieri, D. Diso, M. Masieri, S. Franza, R. Amadelli, G. Casarano, Photocatalytic TiO₂ coatings on limestone, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 60,2011, 437–444.
- [9] E. Quagliarini, F. Bondioli, G. B. Goffredo, A. Licciulli, P. Munafò, Smart surfaces for architectural heritage: Preliminary results about the application of TiO₂-based coatings on travertine; *J. Cult. Heritage*, 13,2012, 204–209.
- [10] P. Munafo, E. Quagliarini, G.B. Goffredo, F. Bondioli, A. Licciulli, Durability of nano-engineered TiO₂ self-cleaning treatments on limestone; *Constr. Build. Mater.*, 65 ,2014,218–231.

- [11] M. F. La Russa, A. Macchi, S. A. Ruffolo, F. De Leo, M. Barberio, P. Barone, G. M. Crisci, C. Urzì, Testing the antibacterial activity of doped TiO₂ for preventing biodeterioration of cultural heritage building materials; *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 96, 2014, 87-96.
- [12] L. Pinho, F. Elhaddad, D.S. Facio, M. J. Mosquera, A novel TiO₂–SiO₂ nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material; *Appl. Surf. Sci.*, 275, 2013, 389– 396.
- [13] E. Quagliarini, F. Bondioli, G. B. Goffredo, C. Cordoni, P. Munafò, Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO₂ nanoparticles for limestone; *Constr. Build. Mater.*, 37, 2012, 51– 57.
- [14] P. Munafo, E. Quagliarini, G.B. Goffredo, F. Bondioli, A. Licciulli, Durability of nano-engineered TiO₂ self-cleaning treatments on limestone; *Constr. Build. Mater.*, 65 ,2014, 218– 231.
- [15] M. F. La Russa, S. A. Ruffolo, N. Rovellaa, C. M. Belfiore, A. M. Palermo, M. T. Guzzi, G. M. Crisci, Multifunctional TiO₂ coatings for Cultural Heritage; *Prog. Org. Coat.*, 74, 2012, 186– 191.
- [16] V. Caratto, L. Setti, S. Campodonico, M. M. Carnasciali, R. Botter, M. Ferretti, Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method; *J. Sol-Gel Sci. Tech*, 63, 2012, 16-22.
- [17] G. Natali, *Lecture di pensiero e d'arte. Ricordi e profili di maestri e amici*. Edizioni di Storia e letteratura, Roma 1965, 11-12.
- [18] G. Kannès, Lo studio di Giulio Monteverde in Piazza Indipendenza a Roma, in *Studi Romani Rivista trimestrale degli Studi Romani*, 2014, 332-333.
- [19] C. Brandi, *Il Restauro. Teoria e Pratica*; Ed. Riuniti, Roma, 2015
- [20] A. Bernardi, *Conservare opere d'arte, il microclima negli ambienti museali*; Ed. Il Prato, Padova, 2004.
- [21] L. Lazzarini, M. Laurenti tabasso, *Il restauro della pietra*; Ed. Cedam, Padova, 2006.
- [22] R. Prikril, B.J Smith, *Building stone decay*; The Geological Society, London, 2007.

- [23] G. Caneva, M.P. Nugari, O. Salvadori, *La biologia vegetale per I beni culturali*; Vol.1-2, Ed. Nardini, Firenze, 2007.
- [24] F. Cappitelli, J. D. Nosanchuk, a. Casadevall, L. Toniolo, L. Brusetti, S. Florio, P. Principi, S. Borin, C. Sorlini, Synthetic Consolidants attacked by Melanin-producing Fungi: case study of the biodeterioration of Milan Cathedral Marble Treated with acrylics; *Appl. Environ. Microbiol.*, 73 (1), 2007, 271-277.
- [25] L. Toniolo, C. Giacobini, Microbiological changes on frescoes; *Stud. Conserv.*, 6 (1), 2014, 62-64.
- [26] P. Fernandes, Applied microbiology and biotechnology in the conservation of stone cultural heritage materials; *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 73, 2006, 291.
- [27] C. Aghemo, G. Alfano, F.R. d'Ambrosio, E. Cirillo, M. Filippi, M. Stella, Proposta di protocolli per la caratterizzazione igrometrica di una parete e per il collaudo di un intervento di risanamento; *Recuperare*, 1992.
- [28] C. Aghemo, G. Alfano, M. Filippi, M. Stella, Tecniche di intervento per l'umidità ascendente; *Recuperare*, 1992.
- [29] F. Franchini, Il fenomeno dell'umidità nell'edilizia; *Arte* n.7, 1992.
- [30] G. Massari, I. Massari, *Risanamento igienico dei locali umidi*; Ed. Hoepli, Milano, 1992.
- [31] E. Pinto Guerra, *Risanamento di murature umide e degradate*; Ed. Dario Flaccovio, Palermo, 2011, 155.
- [32] V. Fassina, A survey on air pollution and deterioration of stonework in Venice; *Atmos. Environ.* 12 (11), 1978, 2205-2211.
- [33] C. Varotsos, C. Tzanis, A. Cracknell, The enhanced deterioration of the cultural heritage monuments due to air pollution; *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 16 (5), 2009, 590-592.
- [34] L. K. Herrera, H. A. Videla, The importance of atmospheric effects on biodeterioration of cultural heritage constructional materials; *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 54 (2-3), 2004, 125-134.
- [35] G.W. Scherer, Crystallization in pores; *Cem. Concr. Res.*, 29, 1999, 1347-1358.

- [36] G. W. Scherer, Stress from crystallization of salt; *Cem. Concr.Res.*, 34 (9), 2004, 1613-1624.
- [37] N. Thaulow, S. Sahu, Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization; *Mater. Charact.*, 53 (2-4), 2004, 123-127.
- [38] R.M. Espinosa Marzal, G.W. Scherer, Advances in understanding damage by salt crystallization; *Acc. Chem. Res.* 43 (6), 2010, 897-905.
- [39] M. Angeli, D. Benavente, J. P. Bigas, B. Menendez, R. Herbert, C. David, Modification of the porous network by salt crystallization in experimentally weathered sedimentary stones; *Mater. Struct.*, 41 (6), 2008, 1091-1108.
- [40] B. Lubelli, R. van Hees, C. Groot, The effect of Environmental conditions on sodium chloride damage; *Stud. Conserv.*, 51 (1), 2006, 44-56.
- [41] C. Rodrigurz-Navarro, E. Doehne, E. Sebastian, How does sodium sulfate crystallize? Implications for decay and testing of building materials; *Cem. Concr. Res.*, 30, 2000, 1527-1534.
- [42] N. Tsui, R. j. Flatt, G. W. Scherer, Crystallization damage by sodium sulfate; *J. Cult. Heritage*, 4, 2003, 109-115.
- [43] M. Steiger, S. Asmussen, Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and the generation of stress; *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 2008, 4291-4306.
- [44] V- Vergès-Belmin, A. Heritage, A. Bourgès, Powdered cellulose poultices in stone and wall painting conservation- myths and realities; *Stud. Conserv.*, 56 (4), 2011, 281-297.
- [45] A. Sawdy, B. Lubelli, V. Voronina, L. Pel, Optimizing the Extraction of soluble salts from porous materials by poultices; *Stud. Conserv.*, 55 (1), 2010, 26-40
- [46] L. Da Silveira, A note on the poultice cleaning of feathers using Laponite RD gel; *Stud. Conserv.*, 42 (1), 1997, 11-16
- [47] P. Tiano, M. Matteini, R. Cianchetti, G. Schonhaut, Prove di rimozione di sali solubili a mezzo impacchi estrattivi da materiali porosi; atti VI Congresso nazionale IGIIC-Lo Stato dell'Arte, Spoleto, 2008.

- [48] M. Auras, Poultrices and mortars for sal contaminated masonry and stone objects; acta SWBSS, Copenhagen, 2008.
- [49] G. Montana, L. Randazzo, A. Castiglia, M.F. La Russa, R. La Rocca, S. Bellomo, Different methods for solubles salt removal tested on late- Roman cooking ware from a submarine excavation at the island of Pantelleria; J. Cult. Heritage, 15 (4), 2014, 403-413.
- [50] M.A. Vicente, S. Vicente-Tavera, Clay poultrices in salt extraction from ornamental stones: a statistical approach; Clays and clay minerals, 49 (3), 2001.
- [51] M.I. Carretero, J.B. Bernabè, E. Galan, Application of sepiolite-cellulose pastes for the removal of salts from building stones; Appl. Clay Sci., 33 (1), 2006, 43-51.
- [52] J. Gisbert, M. Blanco, M.F. Colucci, B. franco, P. Lopez, A. Sanchez, I sali negli interventi di restauro: cartografia e diagnostic; acta “Le risorse lapidee dell’antichità ad oggi in area mediterranea”, 2006, 123-128.
- [53] M. Blanco, F. Colucci, J. Gisbert, P. Lopez, Propuesta de protocol normalizado para establecer la conductividad base de un material; Acta de II Congreso de Investigacion en Conservacion, Barcelona, 2005.
- [54] P. Maravelaki-Kalaitzakia, A. Bakolasb, I. Karatasiosc, V. Kilikoglouc; Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete; Cem. Concr. Res. 35 (8) ,2005,1577–86.
- [55] S. Rinaldi, Storia tecnica dell’arte, Materiali e metodi della pittura e della scultura; Ed. Carocci, Roma, 2011, pag.13.
- [56] D. Benavente, M.A. Garcia del Cura, A. Bernabeu, S. Ordonez; Quantification of salt weathering in porous stones using an experimental continuous partial immersion method; Eng. Geol., 59, 2001, 313-25.
- [57] D. Benavente, P. Lock, M.A. Garcia del Cura, S. Ordonez, Predicting the capillary imbibition of porous rocks from microstructure; Transport Porous Med., 49, 2002, 59-76.
- [58] A. Goudie, Salt weathering simulation using a single immersion technique. Earth Surf Processes Landforms; 18, 1993,368-76.

- [59] K. Beck, M. Al-Mukhtar, Evaluation of the compatibility of building limestones from salt crystallization; J. Geol. Soc., 333, 2010, 111-118.
- [60] T. Aye, C. T. Oguchi, Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attack; Constr. Build. Mater., 25 (6), 2011, 2988-2996.
- [61] Improvement in time-domain induced polarisation data quality multi-electrode systems by separating current and potential cables. Near surface Geophysics.
- [62] H. Viles, O. Sass, L. Mol, 2D Resistivity surveys as a tool for investigating moisture in historic masonry walls. Proceedings of the International Workshop Smw08, Firenze, 2008.
- [63] M. Chretien, J. F. Lataste, R. Fabre, A. Denis, Electrical resistivity tomography to understand clay behavior during seasonal water content variations. Engineer Geology 13, 2, 2013.
- [64] S.F. Kruschwitz, E. Niederleithinger, Assessment of salt and moisture stone damages using complex resistivity measurements. Salt Weathering on Buildings and stone sculptures. Copenhagen 2008.
- [65] G. Santarato, Lezioni di geofisica applicata per l'archeologia.
- [66] M. Blanco, f. Colucci, J. Gisbert, P. Lopez, Modelo de distribucion de sales en materiales petreos porosos; Acta X simposio sobre Centros Historicoz y Patrimonio Cultural de Canarias, 60-67.

Normativa UNI

- NORMA UNI 10924:2001 – Malte per elementi costruttivi e decorativi-Classificazione e terminologia.
- NORMA UNI 11176:2006- Beni Culturali- Descrizione petrografica di una malta.
- NORMA UNI 11089:2003- Beni Culturali- Malte storiche da restauro. Stima della composizione chimica di alcune tipologie di malte.
- NORMA UNI 11060:2003- Beni Culturali-Materiali lapidei naturali ed artificiali-Determinazione della massa volumica e della percentuale di vuoti.
- NORMAL 1/88- Beni Culturali- alterazioni macroscopiche dei materiali lapidei. Lessico.
- NORMA UNI 2331-2 Tele metalliche per vagliatura-Tele a maglia per stacci di controllo.
- ISO 3507 Laboratory glassware-Pyknometers.
- NORMA UNI 11432:2011- Beni Culturali- Materiali lapidei naturali e artificiali-Misura della capacità di assorbimento di acqua mediante spugna di contatto.
- UNI EN 15801:2010- Conservazione dei Beni Culturali-Metodi di prova-Determinazione dell'assorbimento dell'acqua per capillarità.
- NORMAL 12/83 Aggregati Artificiali di Clasti a Matrice Legante non Argillosa: Schema di Descrizione.
- UNI EN 12370:2011- Metodi di prova per pietre naturali- Determinazione della resistenza alla cristallizzazione dei sali.
- NORMA UNI 11087-Cultural heritage- Natural and artificial stones - Water soluble salts determination
- NORMAL 15/84 Manufatti e Aggregati a Matrice Argillosa: Schema di Descrizione
- NORMAL 4/80 Distribuzione del Volume dei Pori in Funzione del loro Diametro. Viene NORMAL 7/81
- Assorbimento d'Acqua per Immersione Totale - Capacità di Imbibizione
- NORMAL 8/81 Esame delle Caratteristiche Morfologiche al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM).
- NORMAL 14/83 Sezioni Sottili e Lucide di Materiali Lapidari: Tecnica di Allestimento
- NORMAL 11/85 Assorbimento d'Acqua per Capillarità - Coefficiente di Assorbimento Capillare.

- NORMAL 21/85 Permeabilità al Vapor d'Acqua.
- NORMA UNI 11088-Beni culturali- Malte storiche e da restauro: Caratterizzazione chimica di una malta. Determinazione del contenuto di aggregato siliceo e di alcune specie solubili.
- NORMA UNI 11139- Beni culturali- Malte storiche: Determinazione del contenuto di calce libera e di magnesio
- NORMA UNI 11140- Beni culturali Malte storiche: Determinazione del contenuto di anidride carbonica
- NORMA UNI 11089- Beni culturali Malte storiche e da restauro: Stima della composizione di alcune tipologie di malte

**PARTE B - STUDIO PER APPLICAZIONE TiO_2 NANOMETRICO NEI
BENI CULTURALI:
INDAGINI PER LA RIMOZIONE DI CERA NATURALE E PATINE BIOLOGICHE**

1. Introduzione

La seconda fase del Dottorato è stata dedicata allo studio sull'applicabilità di nanoparticelle su superfici di interesse artistico. L'attenzione è stata posta sulla proprietà fotocatalitica del diossido di titanio (TiO_2) nanometrico; essendo già noto il suo utilizzo in ambito sanitario e industriale, negli ultimi decenni è stato introdotto anche nel settore della ricerca per la Conservazione di beni artistici.

Recenti studi su materiale lapideo naturale ed artificiale dimostrano come il TiO_2 nanometrico sia efficace nel campo del restauro per la pulitura di materiali affetti da degrado microbiologico o dovuto a deposizione di sostanze organiche. Questi studi impiegano TiO_2 come film autopulente che inibisce la crescita e proliferazione di microrganismi e funge anche da strato protettivo per le superfici stesse [1-6]. In collaborazione con restauratori del Piemonte è stato possibile testare il TiO_2 per la pulitura di materiali lapidei in un sito storico (Chiostro Vecchio, Lodi); la struttura è costituita da differenti materiali quali laterizi e lapideo, le cui superfici presentano un degrado estetico dovuto a patine biologiche e depositi di particolato atmosferico.

Le indagini diagnostiche hanno identificato la presenza di un sottile strato di cera sui laterizi, applicato durante un restauro del XIX secolo. A seguito di un confronto con la Soprintendenza competente di è deciso di preservare questo strato ceroso e di testare TiO_2 al fine di valutare la sua efficacia sui sistemi biologici presenti nel Chiostro Vecchio.

La presenza dello strato di cera, che rientra nei materiali di origine organica e quindi potenzialmente soggetti all'azione di mineralizzazione del TiO_2 , ha portato a studiare preventivamente in laboratorio l'interazione tra differenti TiO_2 e la cera naturale.

I risultati hanno permesso di comprendere quale TiO_2 potesse essere impiegato nella casistica di Lodi senza causare danni al film da conservare, e nel contempo quale potesse essere invece utile per rimuovere strati di cera che spesso è necessario asportare.

Sono stati testati quattro differenti TiO_2 sia su campioni di sola cera, che su campioni di tela fina ricoperta da essa, così da valutare anche la possibilità di controllo dell'azione fotocatalitica su stratificazioni di materiali organici.

2. Materiali e Metodi

2.1 La Fotocatalisi

La fotocatalisi è il fenomeno nel quale una sostanza, il fotocatalizzatore, modifica la velocità di una reazione chimica attraverso l'azione della luce. Questo fenomeno è stato scoperto nel 1972 da Fujishima e Honda [7]. Il meccanismo della fotocatalisi sfrutta l'energia solare per rendere attivi i fotocatalizzatori; questi, qualora illuminati da luce avente appropriata lunghezza d'onda, inducono la formazione di reagenti fortemente ossidanti in grado di decomporre le sostanze organiche ed inorganiche presenti. La fotocatalisi è, quindi, un acceleratore dei processi di ossidazione già attivi in natura [8]. I semiconduttori sono composti che possono modificare la velocità di una reazione chimica attraverso l'azione della luce. Infatti quando un semiconduttore è colpito da fotoni aventi energia $h\nu$ maggiore del suo E_{gap} [9], un elettrone (e^-) è in grado di migrare dalla banda di valenza alla banda di conduzione, generando una vacanza elettronica, o lacuna, al limite superiore della banda di valenza. I componenti della coppia fotogenerata sono in grado, rispettivamente, di ridurre ed ossidare una sostanza adsorbita sulla superficie del fotocatalizzatore [10]. Se il semiconduttore è a contatto con H_2O , le lacune possono produrre radicali ossidrilici (OH^\bullet), mentre gli elettroni sono abbastanza riducenti da produrre dall'ossigeno l'anione superossido ($O_2^{\bullet-}$). Queste due specie, fortemente reattive, sono in grado di decomporre, fino a completa mineralizzazione, le sostanze adsorbite [10,11]. Tra i sistemi fotocatalitici, una posizione di rilievo è certamente occupata dai catalizzatori in fase solida a base di ossidi semiconduttori costituiti da particelle nanodimensionali. Infatti, grazie alle particolari caratteristiche di questa classe di semiconduttori è possibile modulare le proprietà del materiale al variare delle dimensioni delle particelle, della loro morfologia e della struttura. In particolare, per ciò che concerne i semiconduttori, il controllo dimensionale permette variazioni programmate delle caratteristiche del materiale senza alterarne la composizione chimica. Variando, infatti, la dimensione dei cristalli, è possibile variare il potenziale redox della coppia fotogenerata. Dal momento che l'attività fotocatalitica si esplica sulla superficie del fotocatalizzatore, l'elevato rapporto superficie volume che caratterizza un nanomateriale, aumentando la disponibilità di siti superficiali [12], contribuisce ad incrementare la velocità delle reazioni di foto decomposizione [13]. Altro fattore che può modificare l'attività del fotocatalizzatore è la superficie specifica, a sua volta funzione della morfologia delle particelle:

ad una maggiore superficie specifica corrisponde, infatti, una più efficace attività fotocatalitica. A riguardo, la superficie specifica aumenta sia al diminuire delle dimensioni delle particelle, sia sviluppando particelle di idonee geometrie, quali nanotubi, nanobastoncelli (nano-rods) [14] o morfologie più esotiche quali nano-flowers [15]. Il TiO_2 sembra essere il fotocatalizzatore ideale per molteplici motivi: è poco costoso, disponibile in natura, non nocivo per l'uomo e fortemente ossidante. Inoltre, gli elettroni fotogenerati sono sufficientemente riducenti da produrre l'anione superossido dall'ossigeno [12]. Nel caso del TiO_2 il potere ossidante delle lacune è molto maggiore del potere riducente degli elettroni. L'efficacia dell'attività fotocatalitica del TiO_2 dipende da molteplici e differenti fattori, quali la tipologia e la quantità relativa di fase cristallina presente [16,17], la dimensione e la morfologia delle particelle e quindi la loro superficie specifica, la tipologia

dei materiali da degradare [18], le impurezze, la densità dei gruppi ossidrilici di superficie ed il metodo di preparazione [19]. Il TiO_2 può cristallizzare in diversi polimorfi: rutilo, anatasio, brookite [20]. Sebbene la maggior parte dei lavori scientifici indichi l'anatasio l'unica fase fotocataliticamente attiva [21, 22], recenti lavori riportano anche il rutilo come capace di contribuire all'attività fotocatalitica [23,24]. Affinché il rutilo possa presentare una consistente fotoattività, è necessario che sia caratterizzato da un'elevata superficie specifica ed un'elevata cristallinità.

La diminuzione della fotoattività, determinata dalla trasformazione di fase anatasio-rutilo, non è tanto imputabile alla variazione della struttura cristallina, quanto, piuttosto, alle variazioni di superficie specifica e di porosità [25]. In ambito microbiologico sono stati condotti diversi studi volti a determinare l'attività antibatterica delle particelle di TiO_2 foto-eccitate con lampade UV [26]. Le nanoparticelle sono state fornite dal Laboratorio Materiali e Modellazioni per Applicazioni Energetiche, Ambientali e di Diagnostica per la Conservazione dei Beni Culturali del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università degli Studi di Genova, che ha effettuato la sintesi e la caratterizzazione come riportato in letteratura [27]. La via di sintesi utilizzata è stata il sol gel., questa è un processo caratterizzato da una serie di reazioni di idroli e condensazioni che, a seconda dei parametri operativi utilizzati, permettono di ottenere un prodotto con la morfologia e l'area superficiale desiderata. I precursori più utilizzati sono gli alcossidi dei metalli poiché le reazioni sono più facili da controllare e da mantenere e il solvente, di conseguenza, è organico per migliorare la solubilità dell'alcossido nell'ambiente di reazione. Per la successiva rimozione del solvente è possibile aumentare la temperatura o favorire l'allontanamento per volatilità applicando un costante flusso d'aria, fino ad ottenere un volume

finale del sol-gel pari a circa un decimo del volume iniziale. La sintesi Sol-Gel risulta essere molto versatile poiché permette di ottenere prodotti finali diversi a seconda della modalità di esecuzione: oltre alle polveri amorfe, è possibile ricavare delle fibre nanometriche con un'idrolisi molto lenta o dei film superficiali immergendo il supporto inerte all'interno del gel preparato [28,29].

3. Procedura sperimentale

Sono state condotte delle prove su cera tal quale per valutare l'interazione con il TiO₂ prima di utilizzare la sospensione di sintesi su laterizio ricoperto da cera [30-32]. In parallelo la procedura è stata applicata anche a campioni di tela pattina ricoperta di cera naturale.

3.1 Processo fotocatalitico per il degrado della cera naturale

I campioni di cera tq sono stati preparati colando il materiale in stampi quadrati della dimensione di 4x4 cm con uno spessore di circa 1 mm, mentre i campioni di tela delle dimensioni di 4x3 cm sono stati imbevuti in cera liquida per un tempo pari a 15 secondi. I test fotocatalitici sono stati condotti con quattro differenti tipi di TiO₂ nanometrico: uno commerciale (P25 - Sigma-Aldrich) [33] e tre di sintesi: TiO₂ in forma anatasio, TiO₂ anatasio drogato azoto e TiO₂ anatasio drogato zolfo forniti dal *Laboratorio Materiali e Modellazioni per Applicazioni Energetiche, Ambientali e di Diagnostica per la Conservazione dei Beni Culturali* del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università degli Studi di Genova. La sintesi è stata effettuata secondo la tecnica sol-gel [34,35], impiegando come precursori isopropossido di titanio (Sigma-Aldrich), isopropanolo (Sigma-Aldrich) e acqua o soluzioni acquose di NH₃ [28] e H₂SO₄. Le polveri sono state caratterizzate mediante XRD, SEM, TEM, microRaman e anche la loro attività fotocatalitica in conformità alla norma ISO10678:2010.

Tabella 1: dati caratteristici dei TiO₂ impiegati

Tipologia	Forma cristalline	Dimensioni(TEM)	E-gap
TiO ₂ *	Anatase	$17,0 \pm 1,9nm$	3,6412 eV
TiO ₂ -N*	Anatase	$19,1 \pm 1,8nm$	3,009 eV
TiO ₂ -S	Anatase	$25,0 \pm 4,2nm$	3,100 eV
TiO ₂ - P25**	Anatase	21 nm	Dato non disponibile

*Dati pubblicati in [28]

** <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/>

L'idrofobicità caratteristica della cera ha richiesto l'utilizzo di una sospensione molto densa così da poter essere stesa sulla superficie dei campioni a pennello. Per ogni campione è stata preparata una sospensione di nanoparticelle con una concentrazione pari a 2 g/ml di acqua deionizzata. Una volta ricoperta la superficie, i campioni sono stati esposti ad irraggiamento con luce neon commerciale (Philips 300-700 nm, 50Herz, 36 W) per un totale di 35 giorni. Ogni settimana è stato eseguito un monitoraggio mediante microscopia ottica e SEM/EDX.



Figura 1: campioni di cera naturale (a sinistra); preparazione campioni di tela pattina con cera (al centro); campioni asciutti con cera e senza (a destra).

Al termine dei 35 giorni di fotocatalisi i campioni sono stati lavati in un bagno ad ultrasuoni per rimuovere lo strato di TiO_2 e valutare la superficie post trattamento.

3.2 Risultati e discussione applicazione TiO_2 su cera naturale

Il monitoraggio settimanale è stato condotto mediante LOM (microscopio ottico), SEM e EDS; le immagini acquisite sono state confrontate con la superficie al tempo iniziale (T_0) al fine di individuare eventuali variazioni.

Dopo 35 giorni di fotocatalisi per i campioni di sola cera non è stato riscontrato alcun cambiamento superficiale come si vede in Figura 2. Le immagini SEM (Figura 3) mostrano la superficie del campione di sola cera (a), con lo strato di TiO_2 (b) corrispondente al tempo T_0 , dopo due settimane di fotocatalisi (c) corrispondente al tempo T_2 ed infine dopo il lavaggio della superficie (d) al tempo T_f . Come si evince dalle immagini la superficie dei campioni non ha subito cambiamento ad opera del processo fotocatalitico.

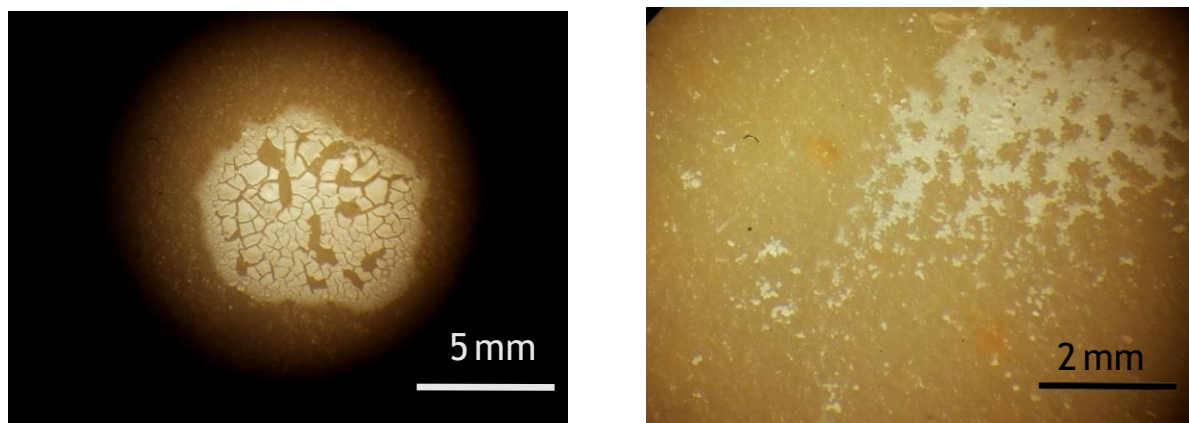


Figura 2: immagine LOM del campione di sola cera con TiO_2 al tempo T0 (sx); immagine LOM: particolare della cera post trattamento al tempo Tf (dx).

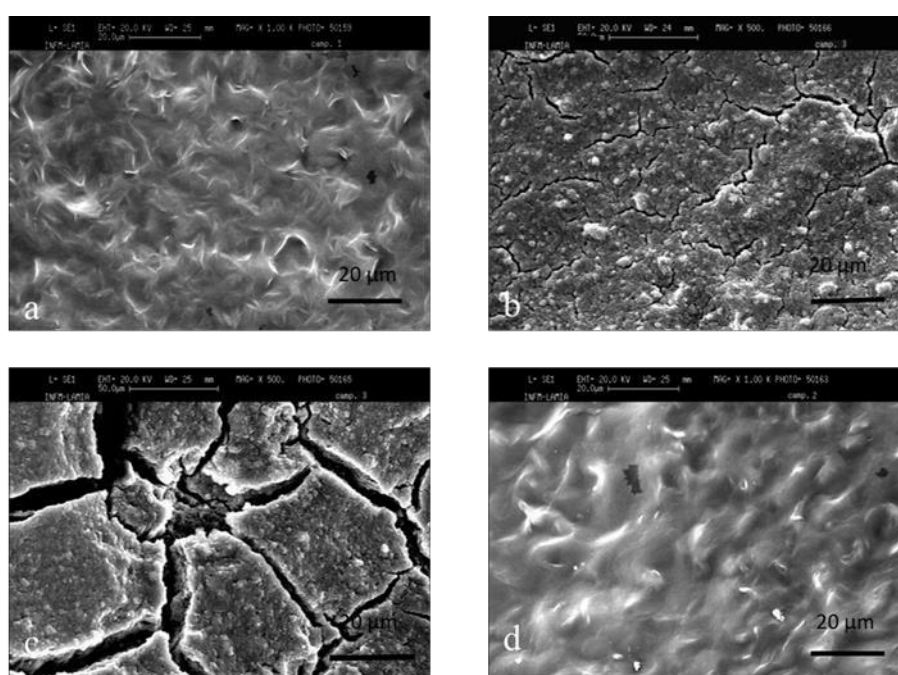


Figura 3: immagini SEM del campione di sola cera (a); immagine SEM del campione coperto con TiO_2 P25 al tempo T0 (b); immagine SEM dopo due settimane di fotocatalisi T2 (c); immagine SEM della superficie del campione dopo il lavaggio in sonificatore ad ultrasuoni al tempo Tf (d).

La stessa procedura è stata applicata a campioni di tela pattina ricoperti di cera, per i quali però è stato riscontrato un degrado solo ad opera del TiO_2 P25. Già dalla prima settimana di trattamento erano visibili le fibre di tela che emergevano dalle fratture della cera. Mentre gli altri TiO_2 non hanno prodotto alcun degrado alla superficie trattata.

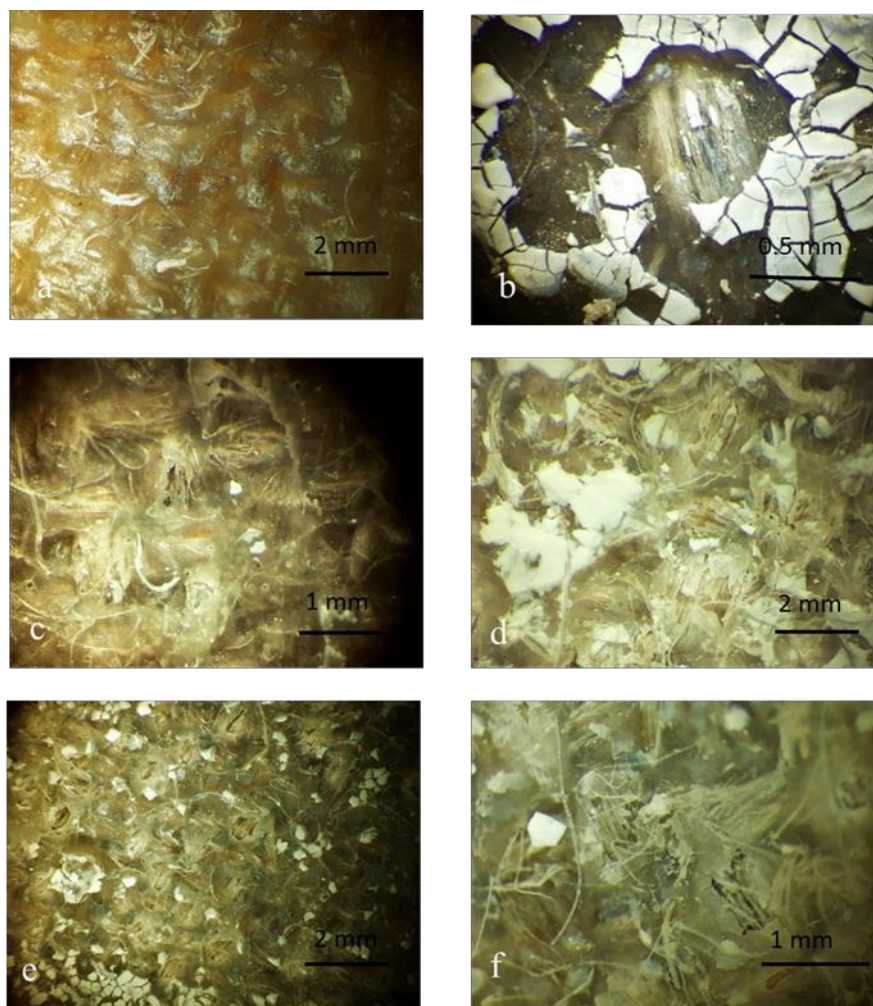


Figura 4: immagine LOM dei campioni di tela ricoperta da P25: campione bianco al tempo T0 (a.); superficie dopo una settimana di fotocatalisi T1 (b.); superficie dopo due settimane di trattamento T2 (c.); superficie dopo tre settimane T3 (d.); superficie dopo quattro settimane di fotocatalisi T4 (e.); superficie del campione dopo cinque settimane di fotocatalisi e lavaggio in sonificatore ad ultrasuoni al tempo Tf (f.).

Le figure 4 (a,b,c,d, e, f) riportano i monitoraggi settimanali eseguiti con il microscopio ottico sui campioni trattati con P25. Dalle immagini è percepibile un progressivo degrado dello strato di cera con conseguente emersione delle fibre di tela già dalla prima settimana.

La fotocatalisi ha prodotto una crescente estensione delle fratture nello strato di cera come si vede in Figura 4,f. Dopo la quinta settimana di trattamento i campioni sono stati sottoposti a lavaggio in sonificatore per eliminare le nanoparticelle ancora presenti sulla superficie.

A conferma delle immagini acquisite con il microscopio ottico i campioni sono stati analizzati anche mediante microscopia a scansione elettronica SEM e microsonda EDS.

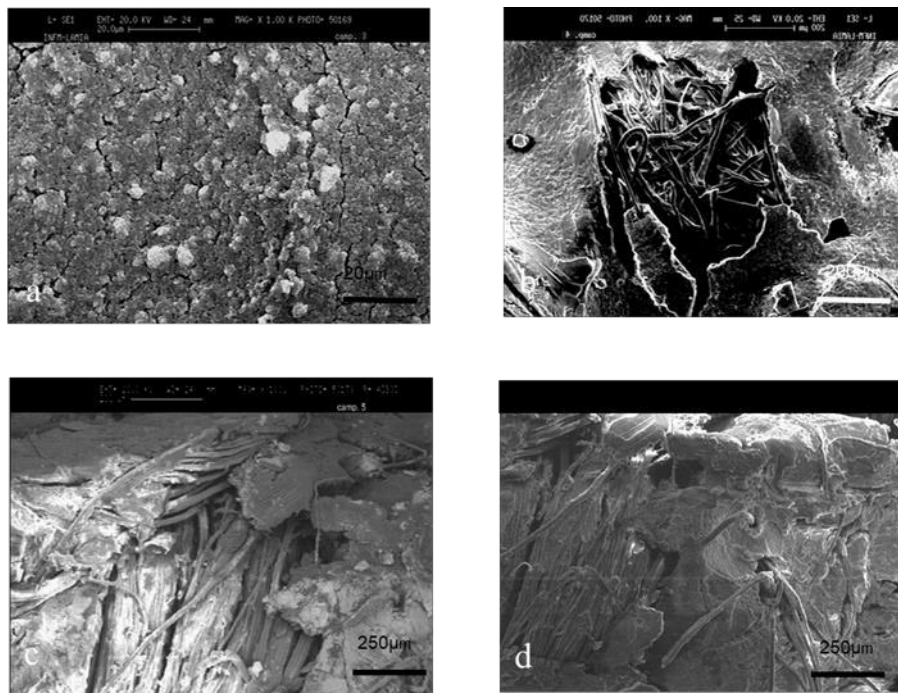


Figura 5. Immagine SEM della superficie del campione C5 trattato con P25 al tempo T0 (a), superficie con frattura dello strato di cera al tempo T3 (b); particolare delle fibre di tela che fuoriescono dallo strato di cera al tempo T4 (c); particolare dello strato al tempo Tf dopo 5 settimane (d).

In figura 5 sono riportate le immagini SEM del campione C5 trattato con il P25; dalle immagini è percepibile il progressivo degrado dello strato ceroso con la fuoriuscita delle fibre della tela sottostante.

Rispetto al P25, gli altri TiO_2 (TiO_2 Anatase, TiO_2 -N e TiO_2 -S) non presentano un'azione analoga; In Figura 6 sono riportate le immagini per il tempo T0 e Tf dei campioni trattati con TiO_2 -S, tra la superficie al tempo T0 e al Tf non è riscontrabile nessuna variazione significativa.

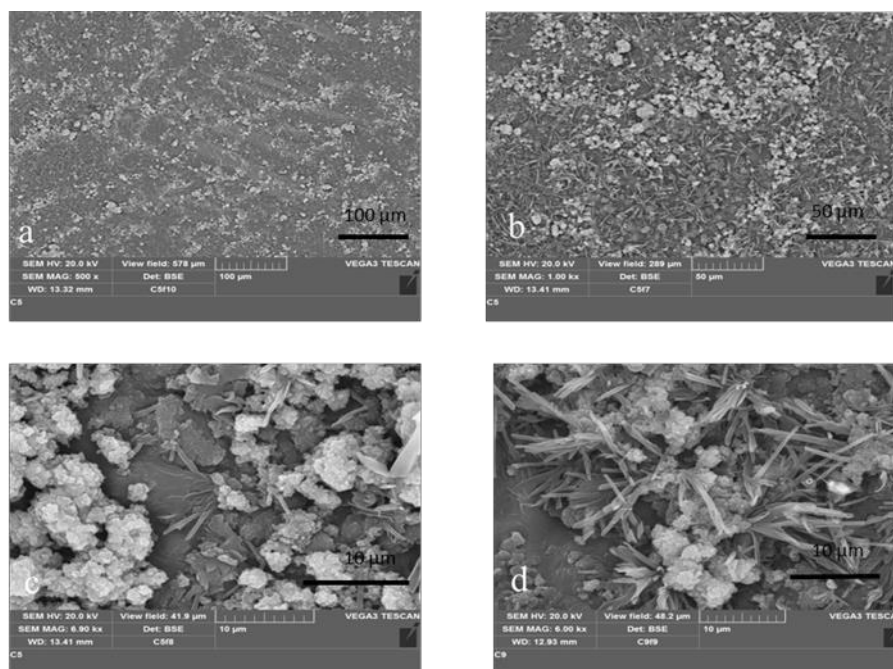


Figura 6: immagini SEM del campione di tela e cera ricoperta da TiO_2/S e esposto a luce neon: superficie del campione con nanoparticelle di TiO_2/S al tempo T0 (a); ingrandimento della superficie dopo la fotocatalisi al tempo Tf (b); particolare delle nanoparticelle depositate sulla superficie cerosa al tempo T2 (c); particolare ingrandito della cera con nanoparticelle di TiO_2/S al tempo Tf(d).

A fine del processo fotocatalitico sui campioni sono state condotte delle analisi puntuali EDS per confermare la rimozione della cera e assicurarsi che il TiO_2 non fosse penetrato nelle fibre della tela.

Di seguito vengono riportate le analisi eseguite sulla superficie di due campioni trattati rispettivamente con TiO_2 anatase (C4) e con il P25 (C5).

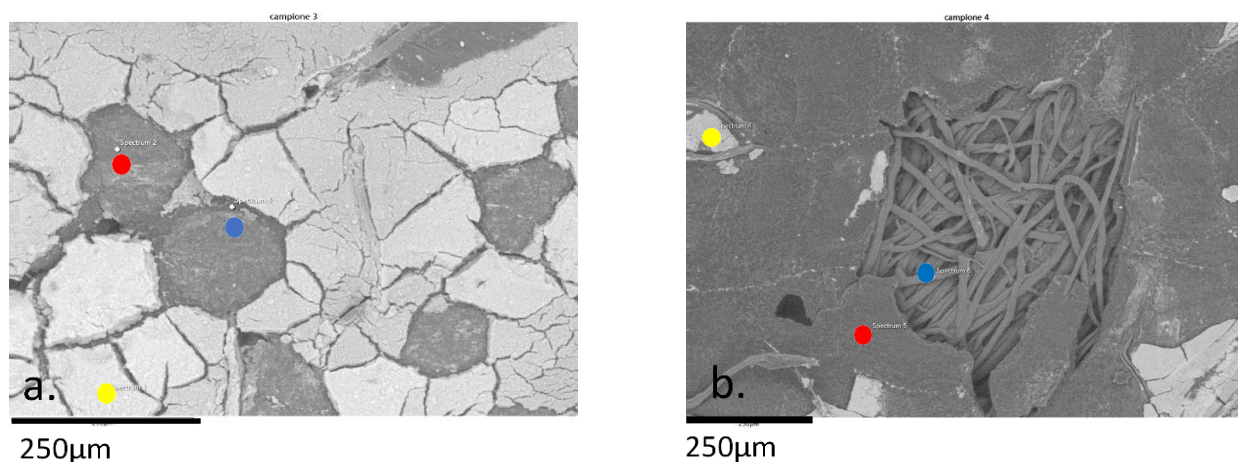


Figura 7: immagini SEM su campione C4 trattato con TiO_2 anatase e analisi puntuale EDS (a.); Immagine SEM con analisi puntuale EDS sul campione C5 trattato con P25(b).

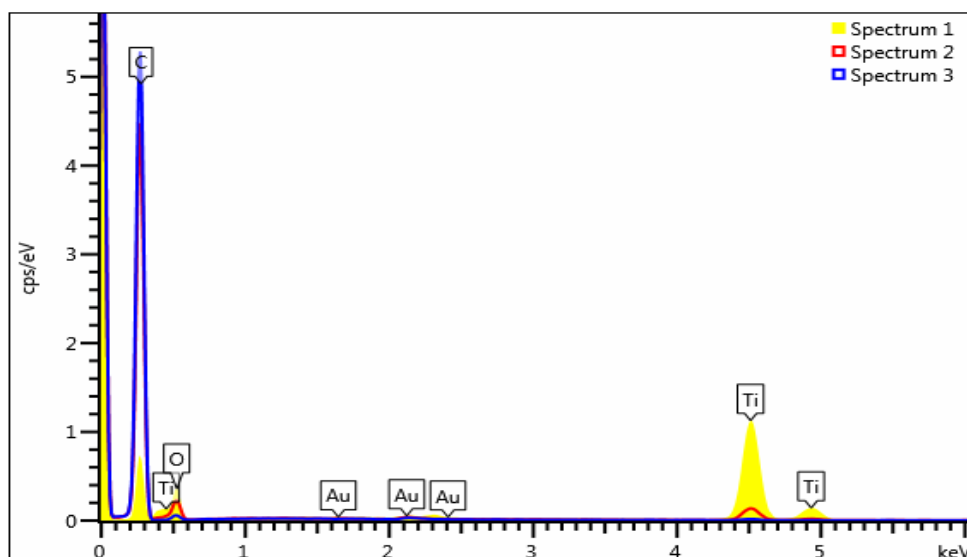


Figura 8: risultato delle analisi EDS puntuali sul campione C4 trattato con TiO_2 Anatase: spot 1 su superficie di TiO_2 ; spot2 e spot3 su superficie di cera del campione.

Le analisi puntuali EDS condotte sul campione C4, trattato con il TiO_2 anatase di sintesi, hanno indagato porzioni di titania ancora presenti e la superficie cerosa (Figura 7 a). I risultati, come si evince da Figura 8 mostrano la presenza di Titanio per lo spot condotto sul residuo, e per la superficie di cera è stato rilevato C e O. La presenza di Au è da riferirsi alla metallizzazione dei campioni per renderli maggiormente conduttivi.

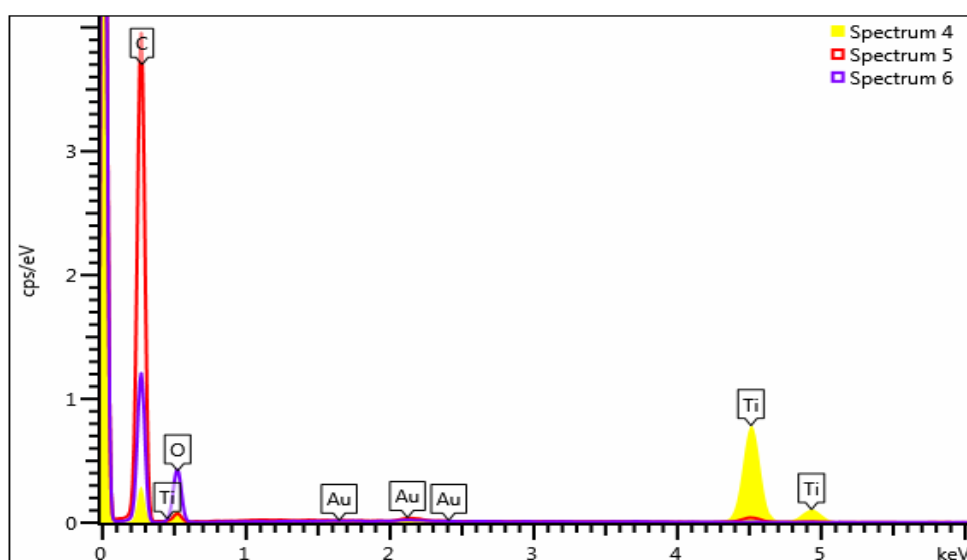


Figura 9: risultato delle analisi EDS puntuali sul campione C5 trattato con TiO_2 P25: spot 1 su superficie di TiO_2 ; spot2 su superficie di cera del campione; spot3 su fibre di tela.

Anche le analisi EDS puntuali sul campione C5, trattato con TiO₂ P25 (Figura 7 b) hanno rilevato la presenza di Ti nello spot 4 corrispondente al residuo bianco sulla superficie, lo spot 5 eseguito sulla cera ha individuato la presenza di C, mentre per lo spot 6 sulle fibre di tela è stata rilevata solo la presenza di O (Figura 9). Quest'ultima analisi evidenzia come le nanoparticelle non siano penetrate nelle fibre, ma siano rimaste nello strato superficiale.

4. Applicazione di nanoparticelle di TiO₂ su Chiostro Vecchio

Terminata l'indagine preliminare in Laboratorio sulla cera, e definito che il TiO₂ P25 è risultato il solo a produrre effetti di degradazione della cera naturale, si è scelto di impiegare per le prove in situ il TiO₂ anatase sintetizzato in laboratorio.

L'applicazione dell'ossido di titanio sulle superfici del Chiostro Vecchio ha avuto l'obiettivo di verificare come in ambiente reale il TiO₂ può agire per la pulitura delle superfici. Il Chiostro Vecchio è costituito da materiale lapideo (granito) e laterizio, con differenti tipologie di degrado: croste nere e patine biologiche.

4.1 Procedura Sperimentale

La sintesi e la tipologia di TiO₂ adatta per l'impiego nel Chiostro Vecchio sono definite nel capitolo precedente.

Identificato il catalizzatore più idoneo, cioè il TiO₂ anatase, che come dimostrato in precedenza presenta buone qualità fotocatalitiche e nel contempo non produce degrado allo strato ceroso, ne sono state fatte tre differenti concentrazioni: 50g/L (A tq), 5 g/L (B) e 0,5 g/L (C).

Di ogni sospensione è stata monitorata l'azione fotocatalitica mediante degrado del Blu di metilene (NORMA ISO 10678) con esposizione a irraggiamento UV con simulatore solare.

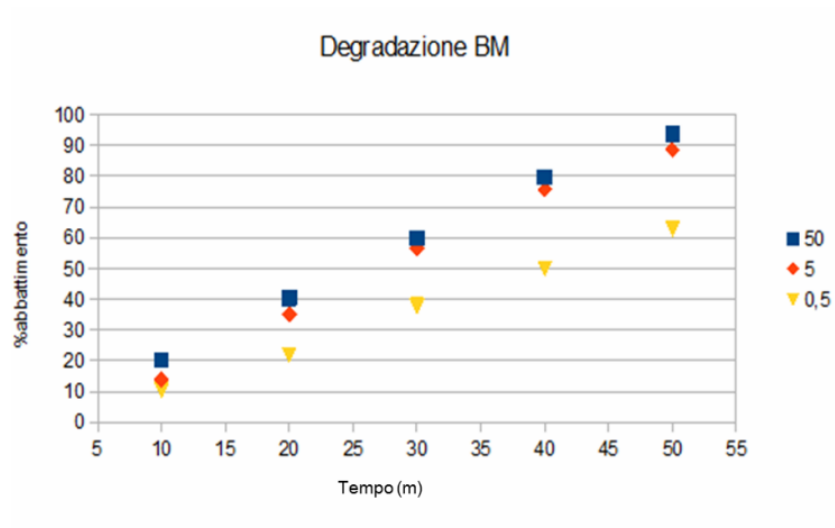


Grafico 1: degrado percentuale del BM in rapporto al tempo.



Figura 10: degrado del blu di metilene prodotto dalle tre concentrazioni.

La cinetica di degradazione può essere espressa con un'equazione di I°

$$K = \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) / \Delta t$$

Dove:

- C è la concentrazione al tempo finale;
- C_0 è la concentrazione iniziale;
- Δt è la variazione di tempo.

Tabella 2: valori di K calcolati per ogni concentrazione.

Campione	K
A (50 g/L)	0,054
B(5 g/L)	0,044
C (0,5 g/L)	0,02

In grafico 1 è riportato l'andamento fotocatalitico del catalizzatore a differenti concentrazioni. Come si evince la concentrazione più elevata (50 g/L) degrada il BM del 94% dopo soli 50 minuti di esposizione a luce solare; segue la concentrazione intermedia (5 g/L), che raggiunge l'89% nello stesso tempo ed infine la concentrazione più bassa supera il 60%.

4.2 Applicazione in situ: Chiostro Vecchio nella sede ospedaliera di Lodi.

Nella vecchia struttura ospedaliera di Lodi, oggi sede ASL è presente un chiostro risalente al XVI secolo. Questo si sviluppa su due livelli: il primo a pian terreno con un ordine di colonne lapidee, che poggiano su basamenti sempre dello stesso materiale e reggono archi a tutto sesto in laterizio con modanature decorative. Al centro del chiostro si erge un pozzo.

Il secondo livello è sopraelevato di un piano ed è formato da colonnine in granito che sorreggono gli archetti del portico. Anche in questo caso tutto il paramento murario e decorativo è in laterizio.

La struttura non presenta danni di tipo statico, ma ha un diffuso degrado estetico dovuto a colonizzazione microbiologica, annerimenti da deposizione di particolato atmosferico e rifacimenti non coevi. Le pareti interne al loggiato sono ricoperte da uno spesso strato di colore verdastro, che copre una tinta pastello sottostante (come si evince dalla Figura 11).

Il degrado microbiologico è riscontrabile specialmente nelle zone esposte alla pioggia, o nei punti di maggiore umidità, per esempio nella pavimentazione cementizia del cortile centrale.



Figura 11: veduta del chiostro (a.); secondo livello di archetti (b.); tassello di pulitura che mostra lo strato ottocentesco (c.); particolare delle volte a crociera ridipinte (d.).

Mentre le patine nere e il deposito di particellato atmosferico interessano il retro delle colonne del chiostro e il motivo decorativo a rilievo del paramento murario in laterizio; in Figura 12.c il degrado è ben visibile nella fascia con motivi fitomorfi.



Figura 12: colonne piano terra con crosta nera (a); particolare del biofilm presente su lapideo (b); patina verde sul parapetto del primo livello (c); particolare del deposito nero sulle decorazioni in laterizio (d).

Il secondo livello presenta la medesima casistica conservativa: il parapetto del secondo registro è realizzato con formelle lisce di laterizio su cui è presente un biofilm di colore verde e ampie colonizzazioni di muschi. Le preliminari indagini diagnostiche hanno dimostrato che sotto lo strato biologico è presente della cera che però risulta lacunosa in diverse parti (Figura 13.b). Il test con la titania oltre a dare risultati sull'applicabilità del TiO_2 fotocatalitico come film autopulente [36-39] ha permesso di valutare la possibilità di controllare l'azione degradativa solamente allo strato di deposito biologico senza intaccare la cera. Sulle superfici affette da degrado biologico e da deposito atmosferico sono state testate le tre concentrazioni di TiO_2 anatase per valutare se l'azione fotocatalitica potesse contribuire alla pulitura [40-42].

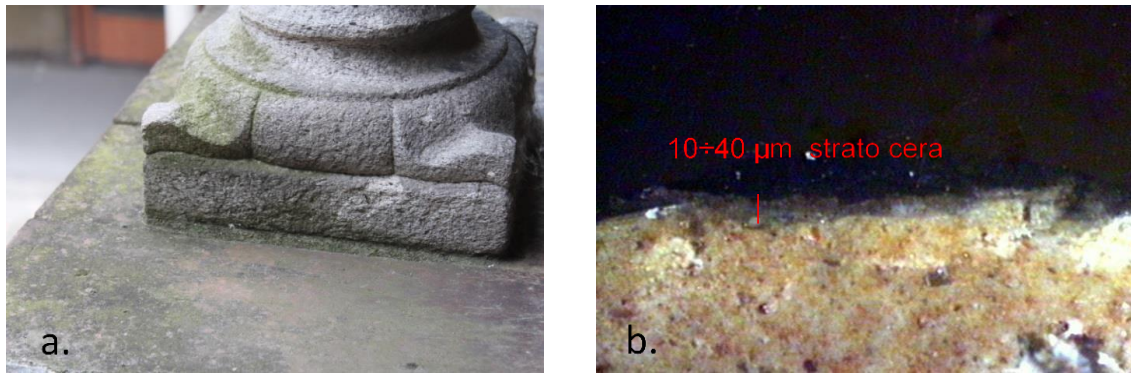


Figura 13: particolare del degrado biologico (a.); cross section del campione prelevato dal laterizio decorativo (b.).

A seguito del monitoraggio delle superfici sono stati indentificati tre punti per i tests:

- Laterizio con presenza di patina verde microbiologica.
- Colonna in granito con crosta nera.
- Rilievo decorativo in laterizio.

Per ogni area sono state eseguite tre applicazioni corrispondenti alle diverse concentrazioni della sospensione (0,50 g/L, 5g/L, 0,5 g/L), su tasselli di pulitura delle dimensioni di circa 3,5 x 3,5 cm e su ognuno è stata applicata una media di da 0,75 ml di sospensione.

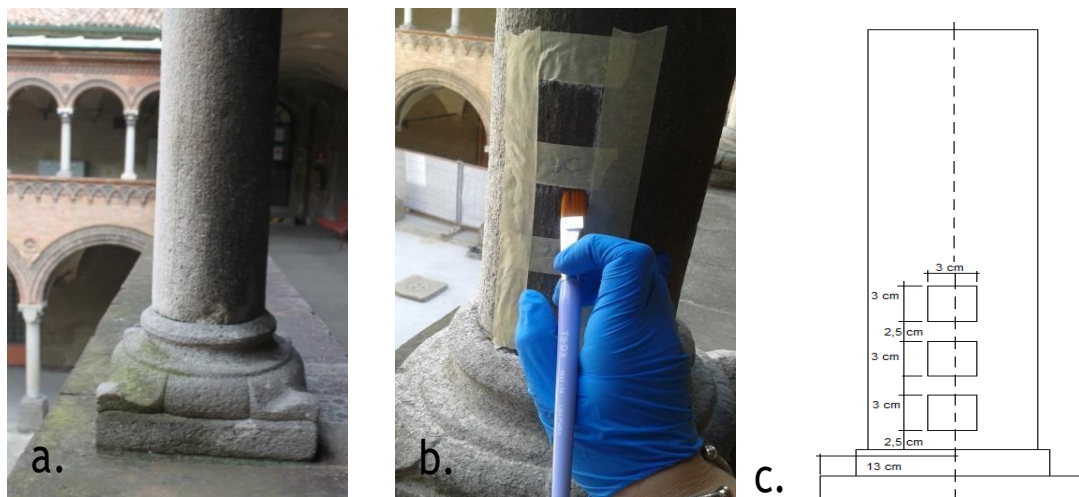


Figura 14: colonnina in granito del secondo livello (a); momento dell'applicazione (b); prospetto grafico della posizione delle prove (c).

I parametri ambientali registrati in fase di applicazione sono $T = 24^{\circ}\text{C}$, $U.R = 58\%$ alle ore: 10,22 del 03/09/2015.

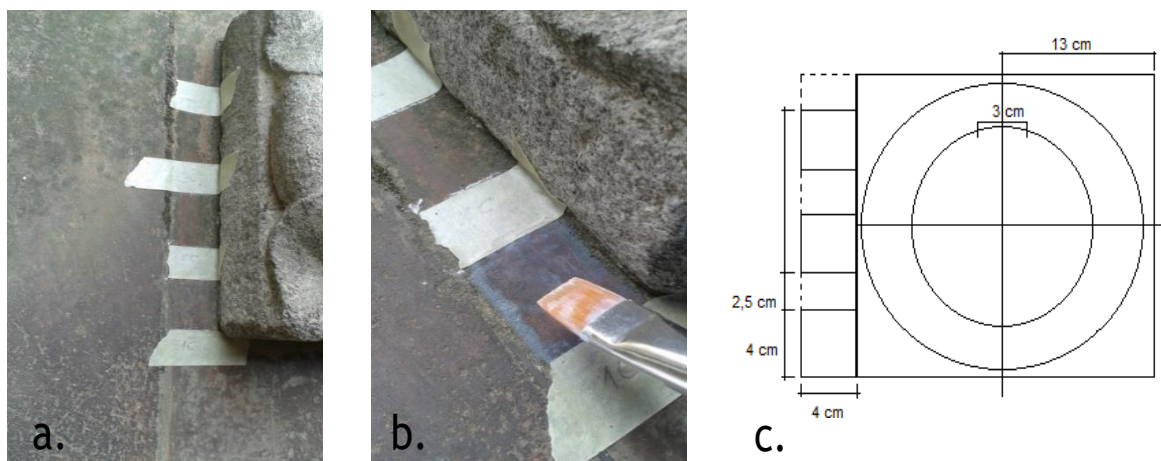


Figura 15: prove sul parapetto in laterizio (a); momento dell'applicazione (b); sezione grafica della posizione delle prove (c).

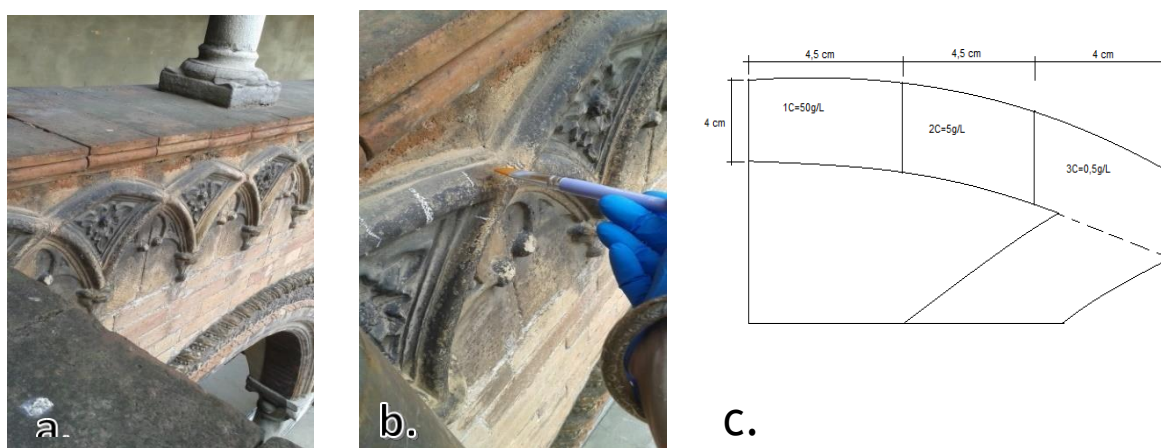


Figura 16: cornice decorata (a); momento dell'applicazione (b); sezione grafica della posizione delle prove (c).

4.2.1 Risultati e discussione

I test hanno avuto durata complessiva di 60 giorni; l'ultimo sopralluogo, (avvenuto il 29/10/2015) non ha registrato rilevanti cambiamenti per quanto riguarda lo strato di deposito atmosferico che interessava la superficie della colonnina in granito (Figura 17.a) e del motivo a basso rilievo in laterizio (Figura 17.c). In questo caso l'inefficacia del TiO_2 è dovuta alla composizione del deposito nero presente sulle superfici: inizialmente si era pensato a bio-film, ma la tenacia dimostrata anche durante le prove di pulitura condotte dai restauratori hanno dimostrato che era dovuto a particolato atmosferico.

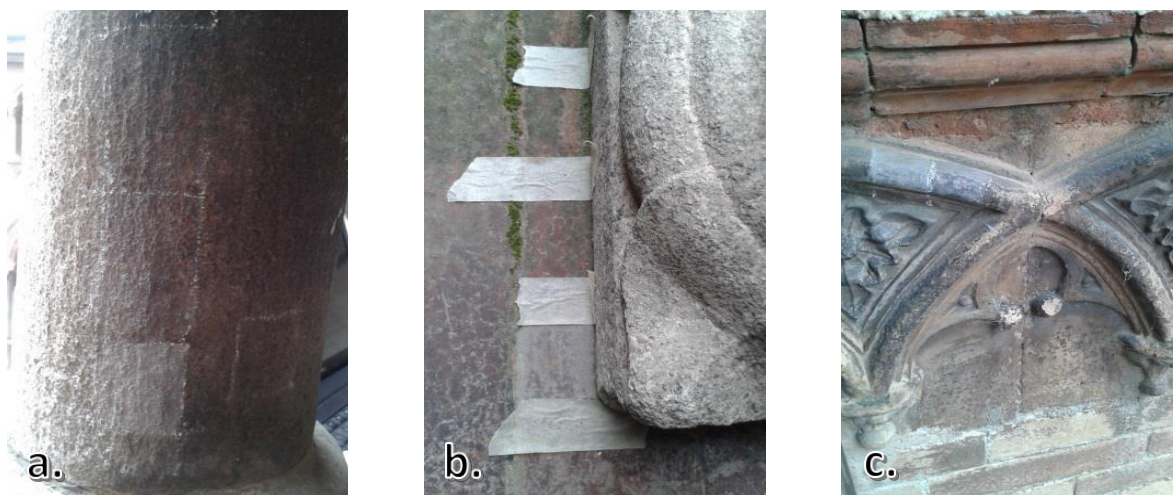


Figura 17: applicazione di TiO_2 su colonnina in granito (a.); applicazione TiO_2 su patina biologica (b.); particolare del test con TiO_2 su bassorilievo in laterizio (c.).

Invece per la superficie su cui erano presenti muschi e patina biologica è stata riscontrata un'azione ad opera della fotocatalisi: i muschi apparivano scuri e distaccati dalla superficie. La prova di pulitura è stata eseguita con facilità senza la necessità di bagnare la superficie o utilizzare solventi (Figura 18.a). Il TiO_2 in tutte le sue concentrazioni ha agito sulla struttura organica dei bio-deterogeni mediante il processo di mineralizzazione di quest'ultimi. Sulle patine nerastre delle altre superfici non è stato possibile ottenere lo stesso grado di pulitura, anzi l'utilizzo della sospensione a concentrazione elevata (50g/L) ha prodotto uno sbiancamento (Figura 18.b) dovuto ad un eccessivo apporto di nano-particelle.



Figura 18: superficie dopo fotocatalisi (a.); accumulo di nanoparticelle di TiO_2 su basso rilievo (b.).

A seguito dei test di pulitura è stato monitorato lo strato di cera che si voleva preservare; le superfici sono state indagate mediante microscopio ottico portatile e analisi di campioni in

cross-section. Le immagini mostrano lo strato ceroso integro, mentre non è più identificabile il deposito biologico (Figura 19).

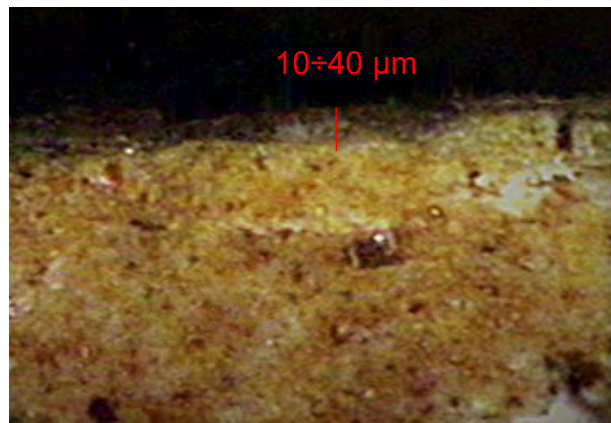


Figura 19: cross section dello strato di laterizio con cera.

5. Conclusioni

Lo studio sull'applicabilità del TiO_2 per la pulitura di superfici del Chiostro Vecchio di Lodi ha richiesto un'indagine preliminare in laboratorio per valutare l'interazione tra TiO_2 e cera naturale; questo perché lo studio diagnostico ha rilevato la presenza di uno strato di cera applicata durante un restauro del XIX secolo. In laboratorio sono stati condotti test fotocatalitici con differenti Titania su campioni di sola cera naturale e campioni di tela fina ricoperti da cera. L'obiettivo delle prove è stato quello di ottenere informazioni sulla possibilità di danneggiare lo strato presente nel Chiostro, ma nel contempo scoprire se è possibile impiegare il TiO_2 per degradare sostanze organiche che si vogliono rimuovere dalle superfici artistiche. Inoltre l'uso del TiO_2 su tela ha dimostrato che il processo fotocatalitico può essere controllabile.

Dai dati ottenuti con differenti TiO_2 su campioni di sola cera naturale non è stato rilevato alcun cambiamento superficiale, mentre sui campioni di tela pattina ricoperta di cera si è verificato un degrado di quest'ultima ad opera dell'azione fotocatalitica del TiO_2 commerciale P25. Come si è visto dalle immagini LOM e SEM le fratture dello strato ceroso hanno interessato alcune zone della superficie, in particolare le zone corrispondenti all'emersione dell'ordito e della trama, (quando un filo passa sopra l'altro). La tela non è una superficie uniforme, e ciò ha causato un deposito di cera disomogeneo.

La capacità del P25 di produrre un effetto degradativo rispetto agli altri TiO_2 è spiegabile in quanto presenta una composizione mista di due polimorfi: anatasio e rutilo; mentre tutti gli altri presentano esclusivamente la forma anatase, che richiede una lunghezza d'onda di eccitazione inferiore, che ricade maggiormente nella zona del vicino UV. L'uso di una lampada al neon per i test fotocatalitici ha stimolato maggiormente anche la fase rutilo.

Inoltre le analisi EDS condotte sulle fibre di tela liberate dalla cera hanno dimostrato che non vi era presenza di TiO_2 , confermando che non vi è stata contaminazione da parte delle nanoparticelle.

Si ritiene comunque che il mezzo di applicazione per il trattamento di superfici organiche debba essere migliorato e reso quanto più possibile controllabile; per tanto si è proposto per il futuro di continuare lo studio realizzando dei supporti di ancoraggio delle nanoparticelle, così da poterle facilmente controllare e rimuovere una volta terminato il processo fotocatalitico. Inoltre

la possibilità di supportare il TiO_2 limiterebbe la sua dispersione nell'ambiente, causando un possibile pericolo anche per l'operatore.

Per quanto concerne le prove di pulitura condotte presso il Chiostro Vecchio su lapideo e laterizio, queste si sono basate sull'applicazione di tre sospensioni di TiO_2 anatase a concentrazioni note (0.5g/L, 5 g/L, 50 g/L). I test hanno avuto durata di 60 giorni, durante i quali le superfici sono state monitorate mediante macrofotografie. A fine trattamento lo strato di TiO_2 è stato rimosso con una leggera spazzolatura e lavaggio con acqua deionizzata. Il miglior risultato ottenuto dall'applicazione dell'ossido di titanio ha interessato la superficie di laterizio, affetta da degrado biologico. Il 60° giorno la patina appariva di una colorazione scura e porzioni di biofilm si staccavano facilmente dalla superficie trattata, senza che lo strato di cera naturale sottostante fosse danneggiato.

Per le applicazioni di TiO_2 eseguite sulla colonna in granito e sul rilievo in laterizio dove erano presenti depositi di particolato atmosferico di colore nero, non è stata riscontrata alcuna variazione, anzi la sospensione a 50 g/Lha causato uno sbiancamento superficiale per l'accumulo di nanoparticelle. Le prove condotte successivamente dai restauratori hanno dimostrato che il deposito nerastro era dovuto a inquinanti atmosferici di origine inorganica, per la cui rimozione è stato necessario un impacco a base di solvente.

L'azione fotocatalitica dell'anatase ha dato un ottimo risultato solo sullo strato biologico, confermando la capacità del TiO_2 di degradare le sostanze organiche.

Le considerazioni successive a questa prova hanno portato a definire la necessità di ottimizzare il metodo di applicazione delle nanoparticelle sulle superfici. Come già considerato per le prove in laboratorio, è fondamentale realizzare dei supporti per ancorare le nanoparticelle, così da facilitarne il recupero ed evitarne la dispersione nell'ambiente.

Potenzialmente l'azione fotocatalitica dell'ossido di titanio potrebbe fornire un utile contributo al restauro, in quanto spesso si deve intervenire per rimuovere strati di materiale organico depositato su superfici di interesse storico-artistico; ovviamente le ricerche future dovranno mirare alla realizzazione di supporti fotocatalitici non rigidi che si possano applicare ad ogni tipo di superficie, permettendo un facile controllo della fotocatalisi.

Referenze

- [1] E. Quagliarini, F. Bondioli, G. B. Goffredo, C. Cordoni, P. Munafò, Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO₂ nanoparticles for limestone; *Constr. Build. Mater.*, 37,2012, 51–57.
- [2] P. Munafò, E. Quagliarini, G.B. Goffredo, F. Bondioli, A. Licciulli, Durability of nano-engineered TiO₂ self-cleaning treatments on limestone; *Constr. Build. Mater.*, 65 ,2014,218–231.
- [3] M. F. La Russa, S. A. Ruffolo, N. Rovellaa, C. M. Belfiore, A. M. Palermo, M. T. Guzzi, G. M. Crisci, Multifunctional TiO₂ coatings for Cultural Heritage; *Prog. Org. Coat.*, 74,2012,186– 191.
- [4] A. Licciulli, A. Calia, M. Lettieri, D. Diso, M. Masieri, S. Franza, R. Amadelli, G. Casarano, Photocatalytic TiO₂ coatings on limestone; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 60,2011, 437–444.
- [5] M. F. La Russa, A. Macchi, S. A. Ruffolo, F. De Leo, M. Barberio, P. Barone, G. M. Crisci, C. Urzì, Testing the antibacterial activity of doped TiO₂ for preventing biodeterioration of cultural heritage building materials; *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 96,2014, 87-96.
- [6] E. Quagliarini, F. Bondioli, G. B. Goffredo, A. Licciulli, P. Munafò, Smart surfaces for architectural heritage: Preliminary results about the application of TiO₂-based coatings on travertine; *J. Cult. Heritage*, 13,2012, 204–209.
- [7] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode; *Nature*, 37,1972, 238.
- [8] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37–38.
- [9] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, *FEMS Microbiol. Lett.* 29 (1985) 211–214.
- [10] H. Li, J. Wan, W.H. Dang, *Adv. Mater. Res.* 284–286 (2011) 1790–1793.
- [11] W. Su, S. Wang, X. Wang, X. Fu, J. Weng, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 465–469.

- [12] H. Kong, J. Song, J. Jang, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 5672–5676.
- [13] G. Jiang, J. Zeng, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) 779–784.
- [14] R.A. Damodar, S. You, H. Chou, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1321–1328.
- [15] H.R. Pant, D.R. Pandeya, K.T. Nam, W. Baek, S.T. Hong, H.Y. Kim, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 465–471.
- [16] O. Akhavan, E. Ghaderi, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 20214–20220.
- [17] O. Akhavan, R. Azimirad, S. Safa, M.M. Larijani, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 7386–7392.
- [18] O. Akhavan, M. Abdolahad, Y. Abdi, S. Mohajerzadeh, *Carbon* 47 (2009) 3280–3287.
- [19] K.N.P. Kumar, *Scripta Metall. Mater.* 32 (1995) 873–877.
- [20] P.I. Gouma, M.J. Mills, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 619–622.
- [21] X.-Z. Ding, X.-H. Liu, Y.-Z. He, *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996) 1789–1791.
- [22] A.A. Gribb, J.F. Banfield, *Am. Mineral* 82 (1997) 717–728.
- [23] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 1 (2000) 1–21.
- [24] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO₂ Photocatalysis – Fundamentals and Applications*, 1st ed., BKC, Tokyo, 1999.
- [25] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [26] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341–357.
- [27] J.A. Gamboa, D.M. Pasquevich, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 2934–2938.

- [28] V. Caratto, L. Setti, S. Campodonico, M.M. Carnasciali, R. Botter, M. Ferretti, Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 63 (2012) 16–22.
- [29] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryck, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582.
- [30] M. Regert, L. Langlois, E. Laval, A.S. Le Ho, S. Pagès-Camagna, Elucidation of molecular and elementary composition of organic and inorganic substances involved in 19th century wax sculptures using an integrated analytical approach; *Anal. Chim. Acta*, 577, 2006, 140-152.
- [31] J. Peris-Vicente, J.V. Gimeno Adelantado, M.T. Doménech Carbò, R. Mateo Castro, F. Bosch Reig, Characterization of waxes used in pictorial artworks according to their relative amount of fatty acids and hydrocarbons by gaschromatography; *J. Chromatog. A*, 1101, 2006, 254-260.
- [32] N. Garnier, C. Cren-Olivé, C. Rolando, M. Regert, Characterization of Archaeological Beewax by electron ionization and electrospray ionization Mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 74, 2002, 4868-4877.
- [33] J. F. Porter, Y.G. Li, C. K. Chan, The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of Degussa P-25 TiO₂; *J. Mater. Sci.*, 34 (7), 1999, 1523–1531.
- [34] M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, Sol-gel template preparation of TiO₂ nanotubes and nanorods, *Journal Mat. Sci. Letters* 20 (2001), 167-170.
- [35] H. Choi, E. Stathatos, D. D. Dionysiou, Sol–gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications, *App. Cat. B: Env.* 63 (2006), 60-67.
- [36] L. Pinho, F. Elhaddad, D.S. Facio, M. J. Mosquera, A novel TiO₂–SiO₂ nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material; *Appl. Surf. Sci.*, 275, 2013, 389– 396.
- [37] E. Franzoni, A. Fregni, R. Gabrielli, G. Graziani, E. Sassoni, Compatibility of photocatalytic TiO₂-based finishing for renders in architectural restoration: A preliminary study; *Build. Environ.*, 80, 2014, 125-135.

- [38] F. Stranges, M. Barberio, P. Barone, A. Abenante, A. Leuzzi, P. Sapia, F. Xu, A. Bonanno, Deposition of Transparent, Hydrophobic TiO₂ Film for the Protection of Outdoor and Marine Cultural Heritage Assets; *Archaeological Discovery*, 1 (2),2013, 32-36.
- [39] A. Petica, C. Gaidau, M. Ignat, C. Sendrea, L. Anicai, Doped TiO₂ nanophotocatalysts for leather surface finishing
with self-cleaning properties; *J. Coat. Technol. Res.*, 12 (6), 2015, 1153–1163.
- [40] M. F. La Russa, N. Rovella, M. Alvarez de Buergo, C. M. Belfiore, A. Pezzino, G. M. Crisci, S.A. Ruffolo, Nano-TiO₂ coatings for cultural heritage protection: The role of the binder on hydrophobic and self-cleaning efficacy; *Prog. Org. Coat.*, 91, 2016, 1–8-
- [41] J.O. Carneiro, G. Vasconcelos, S. Azevedo, C. Jesus, C. Palha, N. Gomes, V. Teixeira, The evaluation of the thermal behaviour of a mortar based brick masonry wall coated with TiO₂ nanoparticles: An experimental assessment towards energy efficient buildings; *Energy Build.*,81,2014,1–8.
- [42] L. D’Orazio, A. Grippo, A water dispersed Titanium dioxide/poly (carbonate urethane) nanocomposite for protecting cultural heritage: Preparation and properties; *Prog. Org. Coat.*, 79,2015, 1–7. [1] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode; *Nature*, 37,1972, 238.

**PARTE C - CARATTERIZZAZIONE DI SCULTURA IN GESSO DI GIULIO
MONTEVERDE MEDIANTE ANALISI CHIMICO-FISICHE**

1. Introduzione

L'ultima parte della tesi è dedicata allo studio di un'opera di un noto artista del XX secolo, Giulio Monteverde. La ricerca si è basata sulla caratterizzazione mediante tecniche analitiche di campioni di gesso prelevati da una delle sculture più importanti di Monteverde, "*Idealità & Materialismo*" (I&M) [1,2]. Questa scultura in gesso fa parte dei modelli che il maestro realizzava come copie da studio. Oggi, quasi tutte le opere in gesso rimaste di Giulio Monteverde sono conservate presso la "Gipsoteca G. Monteverde", in Bistagno, Acqui Terme, Alessandria (Italy).

In particolare, questa scultura in gesso fa parte dei modelli che il maestro realizzava come copie da studio. Monteverde diede avvio alla sua realizzazione nel 1899 con l'obiettivo di inaugurarla in occasione della Esposizione Universale di Parigi del 1900. In realtà solo nel 1908 terminò l'opera, che presentò successivamente all'Esposizione Universale di Roma nel 1911 [3-5]. *Idealità e Materialismo* presenta una struttura portante in ferro, che funge da scheletro, rivestita da strati di gesso: la composizione è articolata in un provocante contrasto tra la figura nuda della donna in tipico stile Liberty e la bestiale personificazione dell'uomo proteso sopra una ruota simbolo del progresso materiale (Figura 1).

Non si è a conoscenza delle miscele di gesso impiegate dall'artista per la realizzazione delle sue opere, in quanto non sono giunti a noi quaderni di lavoro o appunti dell'artista stesso.

Da ciò il motivo dello studio condotto, che si basa sulla caratterizzazione di tali miscele mediante tecniche analitiche quali: Microscopia a Scansione Elettronica (SEM) con microsonda EDS, Spettroscopia Infrarossa con Trasformata di Fourier (FTIR) e Diffrazione a Raggi X su polveri (XRD).

1.1 La vita

Giulio Monteverde (1837-1917) è stato uno dei maggiori scultori dei primi decenni del 1900 a livello nazionale e internazionale [6]. Studiò all'Accademia Ligustica di Genova [7,8] dove vinse un concorso nel 1865 che gli permise di trasferirsi a Roma, città in cui rimase per il resto della sua vita. Nella sua casa romana in Piazza dell'Indipendenza, realizzò il suo atelier al piano terra, con l'esposizione delle sue opere in gesso [9] che avevano funzione di modello a

grandezza reale utile per la trasposizione delle misure su altri materiali più nobili quali marmo e bronzo [10,11].

Il gesso infatti è sempre stato largamente impiegato nel settore artistico sino dall'antichità, in quanto è un materiale che può essere usato in sospensione, quindi colato, modellato e, una volta indurito permette una facile lavorazione con strumenti abrasivi [12-14]. Alla morte di Monteverde, avvenuta il 3 ottobre 1917 tutte le sue opere in gesso vennero donate al comune di Genova, come segno di gratitudine alla città che gli permise di formarsi e trovare fortuna nella città eterna. Tuttavia i gessi del maestro, che giunsero a Genova via treno solo nel 1919, furono presto dimenticati a causa degli eventi bellici dell'epoca. Solo più tardi un comitato di Bistagno, paese natale dello scultore, chiese in comodato d'uso i gessi superstiti, che vennero restaurati e collocati nell'attuale Gipsoteca intitolata all'artista.

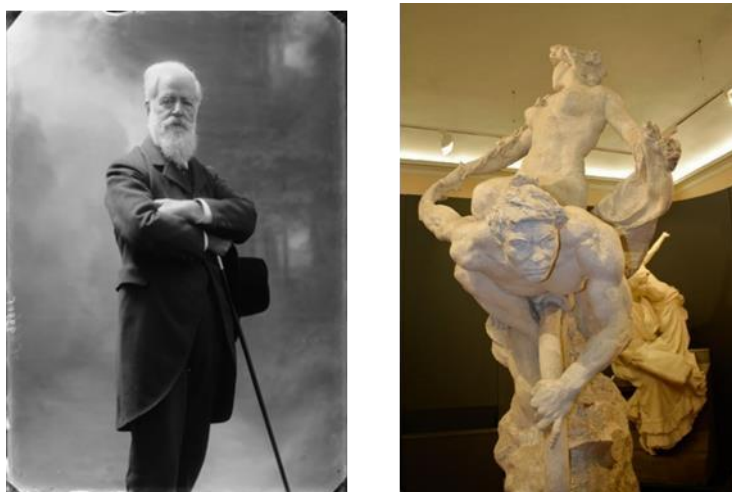


Figura 1: fotografia d'epoca di G. Monteverde (sx); immagine dell'opera in gesso (dx).

1.2 Tecnica per la realizzazione del modello in gesso

Per prima cosa l'artista realizza un modello in argilla, sul quale definisce la linea divisoria del calco inserendo delle lamelle di rame, che serviranno per l'apertura dello stampo. Successivamente sull'argilla viene steso un sottile strato di gesso pigmentato, detto "*camicia*" necessario nella fase di separazione del positivo dal calco e successivi strati di gesso di rinforzo. Sopra quest'ultimi viene applicata un'armatura metallica di sostegno alla forma.

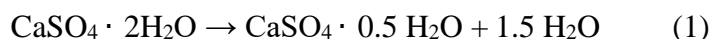
Una volta essiccato il gesso, la forma viene aperta lungo le lamelle ottenendo due parti dello stampo; l'argilla del modello viene rimossa e successivamente la parte in negativo viene lavata e cosparsa di una soluzione di acqua e sapone che fungerà da distaccante del positivo.

Una volta pronto lo stampo viene spennellato del gesso all'interno, che crea un primo strato molto sottile, detto “*pelle*”. A questo strato ne seguiranno altri più densi intervallati da juta imbevuta nel gesso. Una volta trascorso il tempo di presa si inizia a rimuovere il gesso esterno al calco con martello e scalpello, facendo sempre più attenzione fino ad arrivare alla camicia, che indica l'approssimarsi alla superficie del positivo.

2. Materiali e Metodi

Il gesso è un minerale della classe dei solfati, che si presenta in natura come una roccia compatta: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15,16]. I cristalli hanno la tipica forma piatta e geminata. Comunemente nelle rocce sedimentarie possono trovarsi in conglomerati compatti (Alabastro) e in varietà fibrose come la Selenite. Il gesso presenta una durezza molto bassa, nella scala di Mohs è al secondo posto dopo il talco. In natura il gesso si presenta in due forme cristalline, entrambe con cella monoclinica: la prima presenta i seguenti parametri: $a = 6.291(1) \text{ \AA}$, $b = 15.218(1) \text{ \AA}$, $c = 5.681(1) \text{ \AA}$, $\beta = 114.43(2)^\circ$ [Pearson symbol $mS32$, gruppo spaziale $C2/c$ (No. 15)] [15]; la seconda, gesso-II si forma in condizioni elevate di pressione con parametri di cella $a = 5.865(12)$, $b = 15.045(14)$, $c = 5.478(12) \text{ \AA}$, $\beta = 115.3(2)^\circ$ at $P = 5.35 \text{ GPa}$ [$mP32$, $P2_1/c$ (No. 14)] [16]. Il solfato di calcio può presentarsi in diversi stadi di idratazione in base al numero di molecole di acqua di cristallizzazione ad esso legate. Il comportamento termico del gesso è stato approfonditamente studiato in quanto questo materiale per essere impiegato nel campo delle costruzioni e dell'arte [17-20] necessita di una o più calcinazioni. Durante il trattamento termico, nel gesso avvengono due decomposizioni endotermiche, che corrispondono alla reazione di deidratazione. La prima reazione avviene tra i 100-140°C dove il solfato di calcio si converte in solfato di Ca emiidrato

(Bassanite, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$) [20-24], Eq. (1):



L'energia necessaria per questa prima deidratazione è circa 500 KJ/kg di gesso. La seconda perdita di acqua avviene invece intorno a 150-170°C, quando il solfato di calcio emiidrato si converte in solfato di calcio anidro (Anhydrite, CaSO_4 ; $oS24$, $Cmcm$, No. 63) [25], Eq. (2):



Il gesso commerciale è ottenuto dalla calcinazione a 140°C o 180°C che permette una parziale evaporazione dell'acqua presente nel minerale, questo primo trattamento è una reazione reversibile, a cui segue la macinazione [26]. Al gesso così ottenuto possono essere aggiunti additivi per migliorare le proprietà del materiale, tra le sostanze più note vi sono la colla animale e gomma arabica [27]. Mentre la presenza di sali come solfati o cloruri contribuisce ad accelerare il processo di indurimento.

2.1 Metodo di prelievo

Prima della fase di campionamento, l'opera *“Idealità e Materialismo”* è stata indagata mediante tecniche diagnostiche non-invasive quali: macro fotografie con microscopio portatile e reflex con obiettivo macro. Da questo primo monitoraggio è stata individuata la presenza di un sottile strato di gesso a finitura della superficie.

Questo strato è stato riscontrato anche in altre opere in gesso presenti in Gipsoteca (si veda Figura 2.b *“Il Tessitore di Schio”*).

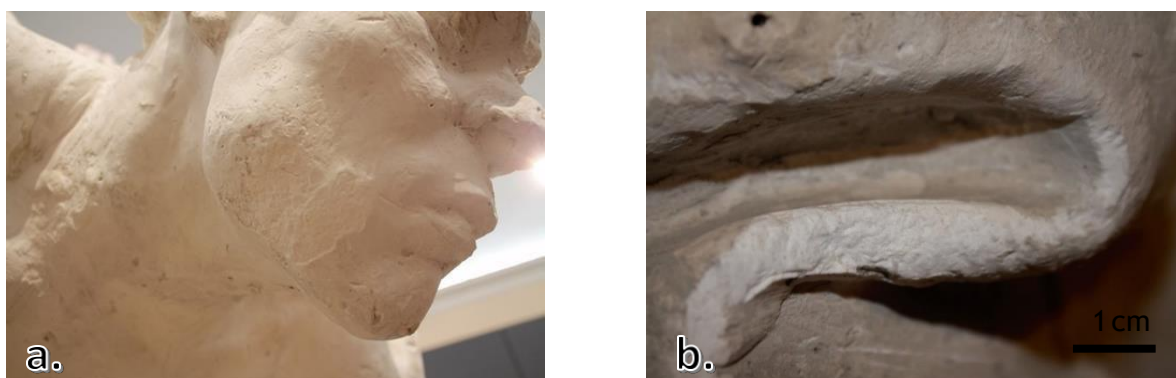


Figura 2: particolare dello strato di finitura sul volto di Materialismo (a); particolare dello strato individuato sulla scultura “Il Tessitore di Schio” (b).

Il campionamento, autorizzato dalla soprintendenza competente del Piemonte, ha interessato porzioni di alcuni millimetri prelevate dal piedistallo ed un campionamento sotto il collo di Materialismo. Al fine di preservare le porzioni di materiale campionato si è deciso di condurre analisi con tecniche non distruttive, avvalendosi di Microscopio Ottico, Microscopio a Scansione Elettronica SEM-EDS e Spettroscopia FTIR. Ottenuti i risultati è stato necessario approfondire alcuni aspetti della caratterizzazione elementare impiegando una tecnica distruttiva quale la Diffrazione a Raggi X (XRD) da polveri, al fine di identificare con precisione le fasi presenti in una porzione di campione; per tanto quest'analisi distruttiva non ha interessato tutti i campioni in esame.

2.2 Analisi SEM-EDS

Una piccola porzione di ogni campione è stata tagliata in sezione al fine di ottenere una cross-section inglobata in resina acrilica bi-componente per micrografie. I campioni così preparati sono stati analizzati al microscopio ottico (LOM) e successivamente caratterizzati attraverso il microscopio a scansione elettronica (SEM); l'analisi elementale semi quantitativa è stata eseguita con detector EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy). Le immagini sono state acquisite con lo strumento SEM Vega3 Tescan Microscope type LMU (2009), mentre le analisi sono state eseguite con Apollo- XSDD (EDX) detector. Come standard è stato utilizzato il Co; l'accuratezza analitica per la determinazione di ogni elemento è stimata tra 1.2 e 1.0 at. % rispettivamente per il totale e ogni fase.

2.3 Analisi FTIR

Le analisi FTIR sono state condotte con un Perkin Elmer Spectrum 65 FTIR Spectrometer. Le misure sono state eseguite su porzioni intere dei campioni e successivamente sulle polveri. Per ottenere una comparazione di riferimento, sono stati analizzati ulteriori campioni non provenienti dalla scultura in esame: del gesso naturale in forma cristallina [28-30] (un largo cristallo di $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, proveniente dalle Langhe Astigiane, Asti, Italia); il gesso in forma emidrata (Bassanite, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) ottenuta dalla forma naturale trattata termicamente in forno a 100°C per 12 ore; gesso in forma anidra (Anhydrite, CaSO_4) trattato a 760°C per 2 ore e infine della Calcite naturale [31] (Marmo di Carrara, CaCO_3) [32,33].

2.4 Analisi XRD

Le analisi in Diffrazione dei raggi-X su polveri (XRD) sono state condotte con un Philips diffractometer (Ni filtered Cu- $K\alpha$ radiation) con 2θ steps di 0.02° e tempi di acquisizione di 20 sec/step. I pattern ottenuti sono stati comparati con i riferimenti forniti dalla banca dati Pearson's Crystal Database [34] per identificare le fasi principali. Le intensità dei picchi sono state calcolate usando il software LAZY PULVERIX [35], che si è rivelato utile nella indicizzazione delle fasi minori. I parametri reticolari sono stati calcolati mediante il metodo di affinamento Rietveld [36].

3. Risultati

Da una preliminare osservazione condotta al microscopio ottico sulle cross-section dei campioni prelevati dall'opera "*Idealità e Materialismo*" è stata evidenziata la presenza di due strati di materiale sovrapposti: il primo molto sottile (circa 1 mm di spessore) relativo alla parte superficiale della scultura appare di un colore più scuro rispetto allo strato sottostante che si presenta invece più spesso e bianco avorio (Figura 3). La presenza di questi due strati è stata confermata dall'analisi SEM; la parte più esterna appare effettivamente molto porosa ed eterogenea rispetto alla sottostante (Figura 4). La differenza cromatica, percepibile anche ad occhio nudo, può essere attribuita ad una variazione di porosità tra i due strati: il colore più scuro dello strato esterno (A) è dovuto alla presenza di micro pori, che nel sottostante strato (B) sono quasi assenti, il che supporta l'ipotesi che siano stati realizzati con miscele e con tecniche differenti.

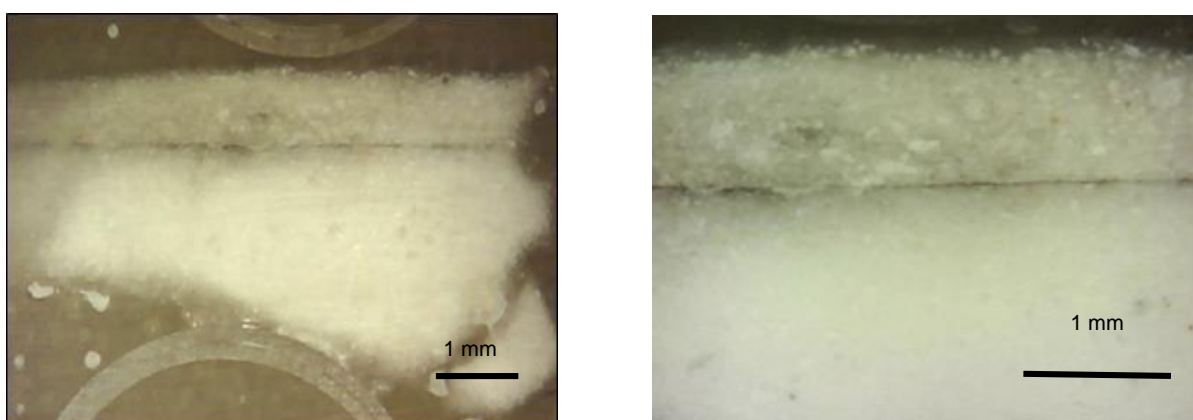


Figura 3: immagine a microscopio ottico (LOM) del campione in cross-section (sx); particolare ingrandito dei due strati (dx).

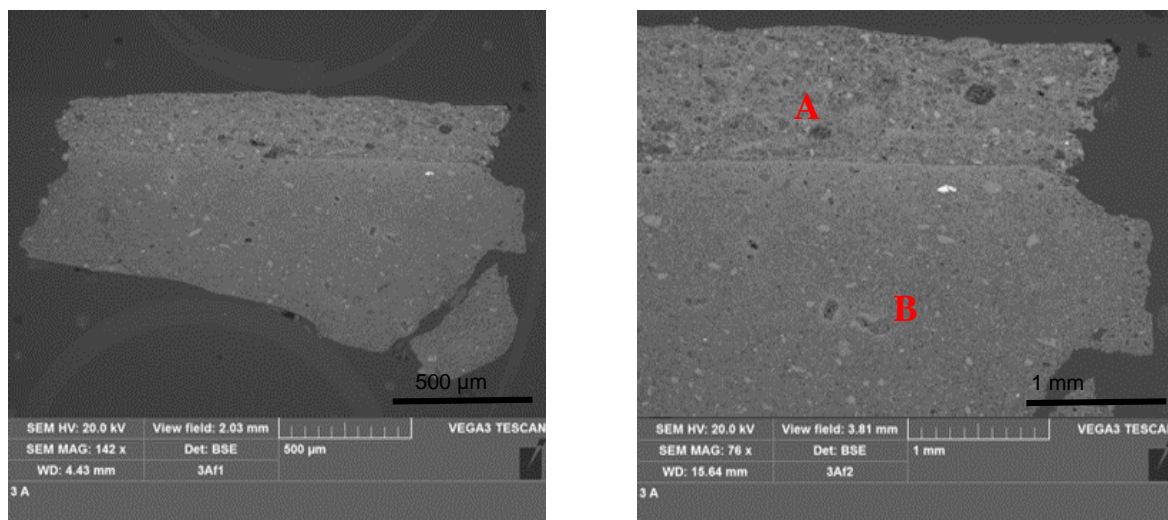


Figura 4: micrografia SEM del campione (I&M 3a) (sx); particolare ingrandito dei due strati visibilmente differenti anche al microscopio a scansione elettronica (dx).

Le analisi EDX (spot e full area) sono state condotte sui due strati per identificare la composizione elementare; la Figura 4 mostra le immagini SEM del layer interno (B) e di quello esterno (A), e in Figura 5 e 6 sono riportate le analisi full area eseguite con l'EDS. Dai risultati è emerso che il componente principale in entrambi gli strati è CaSO_4 (Tabella 1). Nello strato B sono presenti anche Ca, S e O nelle quantità di 16 wt%, 10 wt.% e 33 wt.%, rispettivamente; in quello esterno A sono presenti invece Ca e O nelle quantità di 21 wt.% e 40 wt.%, rispettivamente, ed è presente anche S nella quantità di circa 10 wt.%).

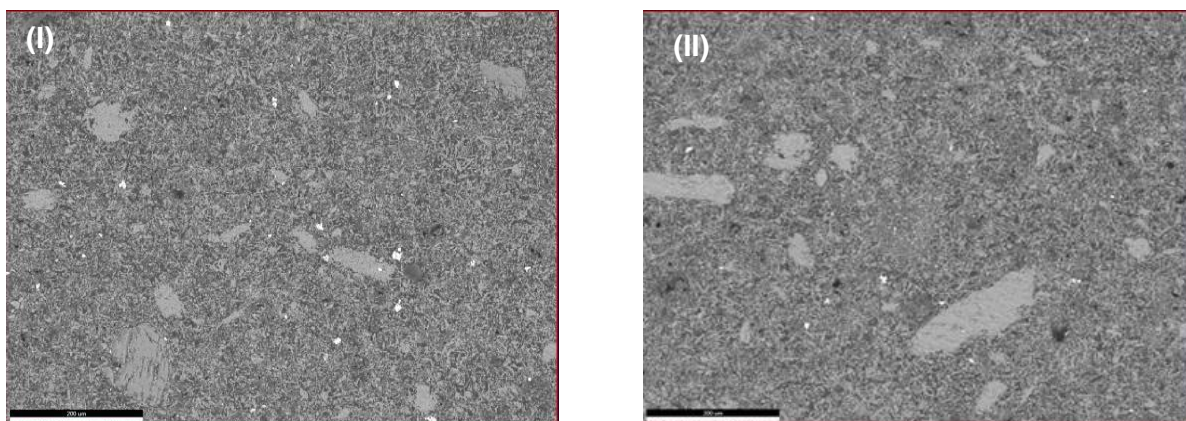


Figura 5: micrografie SEM dell'analisi EDS full area sullo strato interno B.

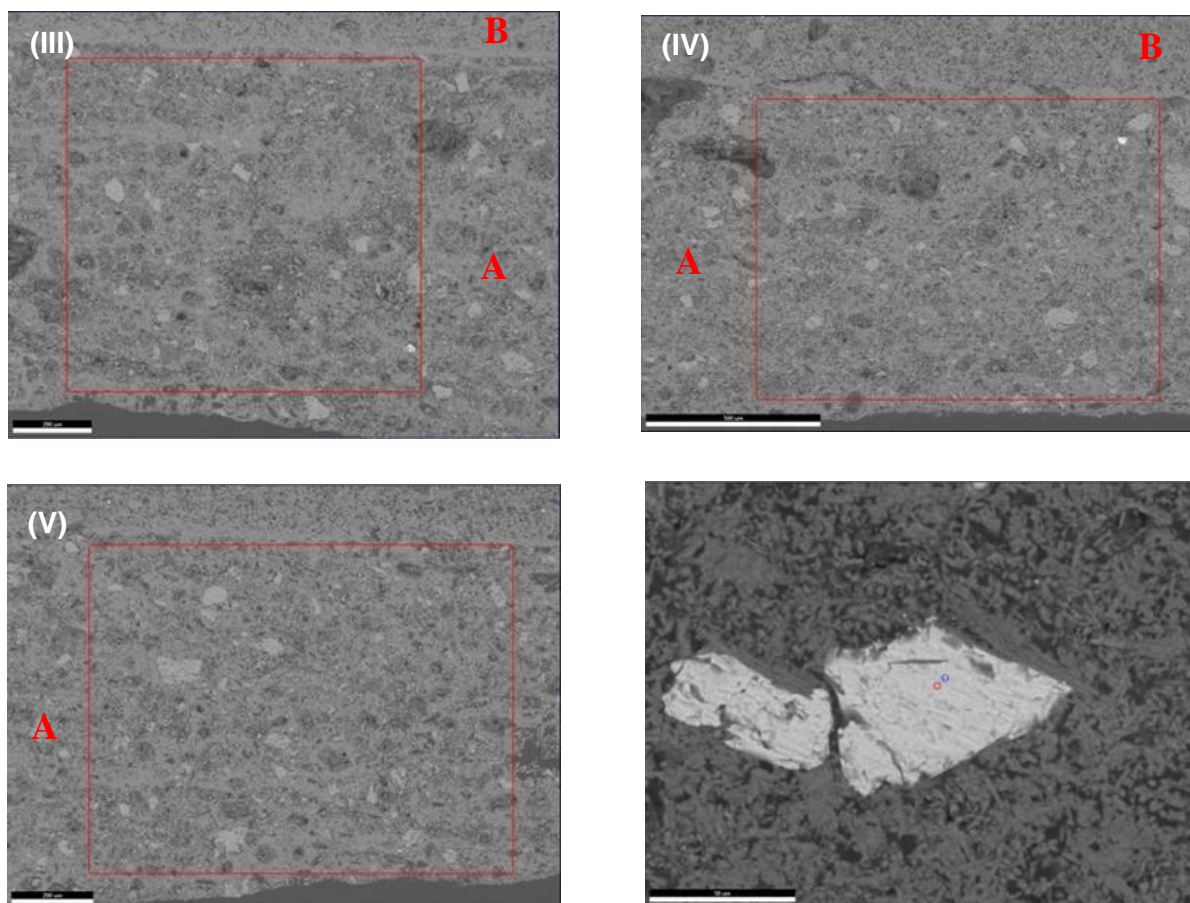


Figura 6: micrografie SEM dello strato esterno A, contenente la zona di misura EDS indicata dall'area in rosso (III, IV, V); particolare di un cristallo Sr scelto per l'analisi puntuale (in basso a destra).

Tabella 1: risultati dell'analisi elementale EDS proveniente da differenti zone del campione I&M3.

I&M	Area	Ca k	S k	O k	Mg k	Na k	Si k	Cl k	K k	Sr L	Ba L	Fe k	Peso totale %
Strato B	(I)	16.54	10	32.26	0.78	0.8	0.12	1.06	0.19	0.22	-	0.14	63.12
	(II)	15.91	10.06	33.54	0.66	0.93	0.18	1.1	0.16	0.21	-	0.09	62.84
Strato A	(III)	21.07	10.02	39.92	0.79	1.19	0.17	1.03	0.19	-	-	-	74.39
	(IV)	21.87	10.51	40.53	0.8	1.11	0.22	1.03	0.17	-	-	-	76.23
	(V)	21.48	10.43	40.66	0.81	1.6	0.18	0.99	0.22	-	-	-	76.37
	(VI)	0.57	18.67	29.96	-	-	-	-	-	44.46	0.83	-	94.49

La presenza di SrSO_4 (Figura 6) identificata è un marker tipico che si riscontra nel gesso trattato, in quanto da letteratura (Franceschi, Locardi) [37], è dimostrato che Sr è un elemento presente nel gesso che ha subito delle lavorazioni, mentre non si rintraccia nel solfato di calcio prodotto dalla solfatazione del carbonato.

Dai primi risultati ottenuti si è deciso di condurre delle analisi FTIR su campioni di gesso naturale, da poter poi confrontare con i campioni provenienti dalla scultura. Lo spettro dello strato interno B è stato comparato con quello ottenuto dall'analisi di un cristallo di gesso naturale proveniente dalle Langhe astigiane. In Figura 7 e 8 si nota che i due spettri presentano dei picchi simili con assorbimento caratteristico intorno a 3510 cm^{-1} , 3398 cm^{-1} , due picchi a 1682 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} , mentre intorno a 1100 cm^{-1} è identificabile l'assorbimento delle due molecole di acqua di cristallizzazione, a 1400 cm^{-1} e 667 cm^{-1} vi sono quelli riferiti al gruppo dei solfati.

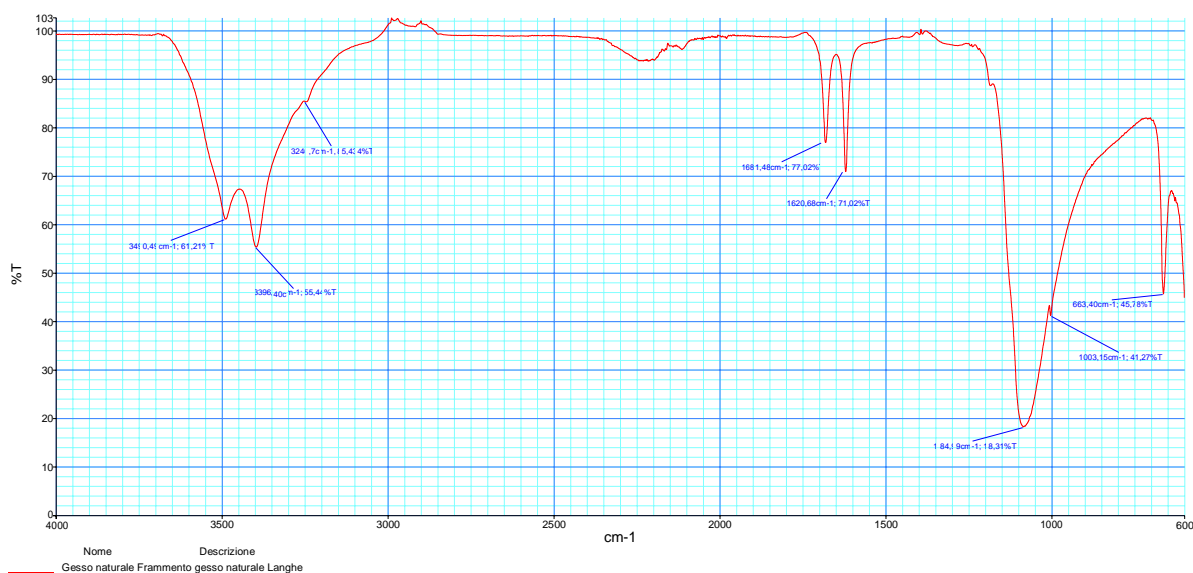


Figura 7: spettro FTIR di un cristallo di gesso naturale proveniente dalle langhe astigiane.

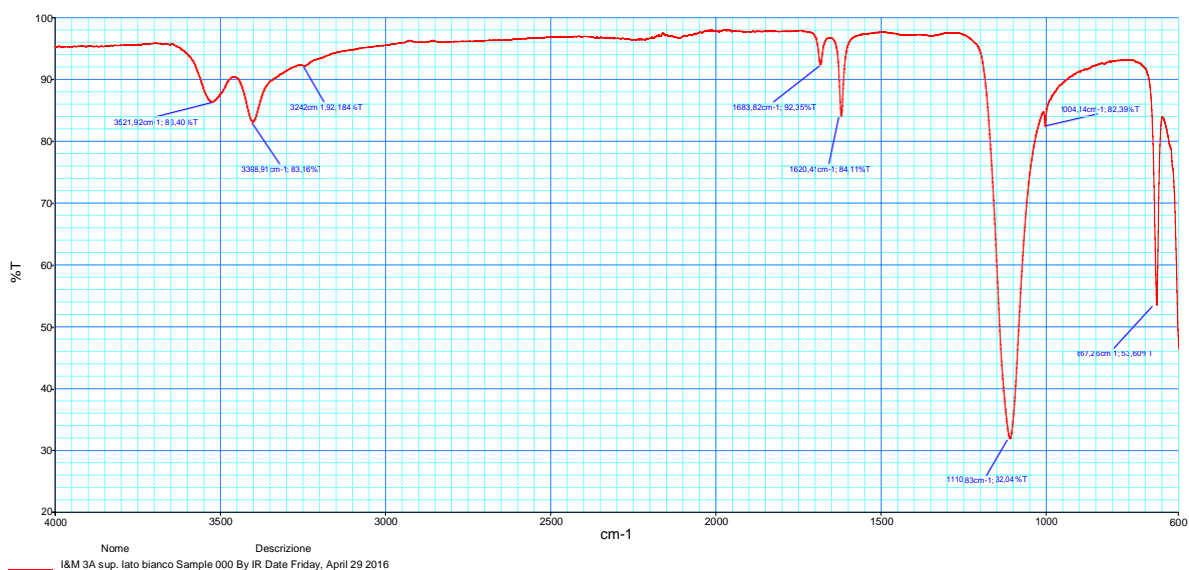


Figura 8: spettro FTIR dello strato interno B.

Lo strato esterno A è stato invece comparato con lo spettro FTIR della Calcite naturale; dalle Figure 9 e 10 sono ben visibili i picchi di assorbimento comuni, meglio definiti nell'ingrandimento da 1597 cm^{-1} a 632 cm^{-1} .

In Figura 11 si nota la comparazione dei picchi a circa 1414 cm^{-1} , a 870 cm^{-1} e a 712 cm^{-1} ; questi assorbimenti comuni confermano la presenza della calcite nello strato A.

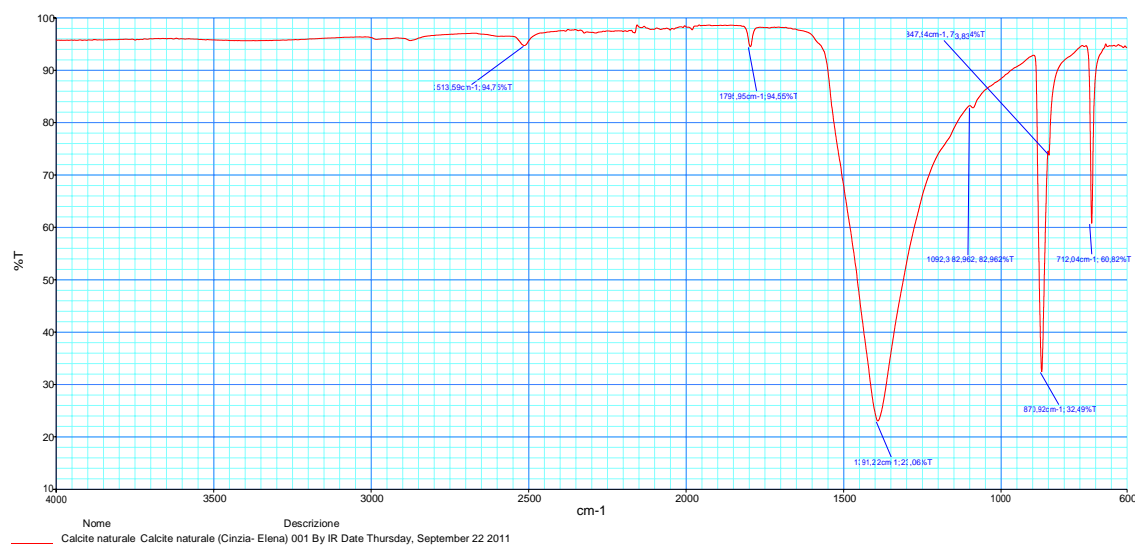


Figura 9: spettro FTIR di calcite naturale.

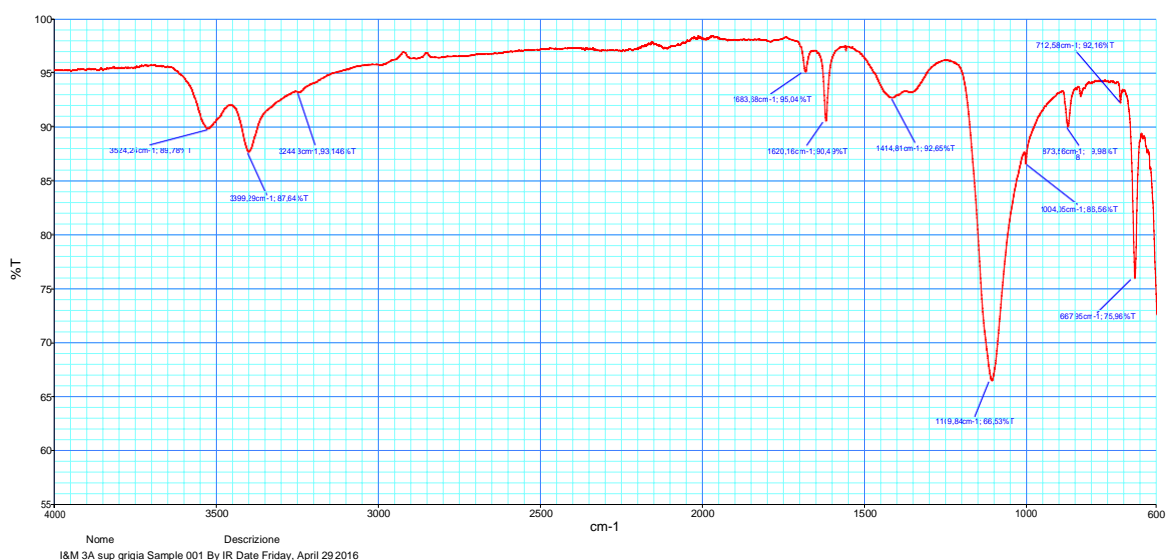


Figura 10: spettro FTIR dello strato esterno A.

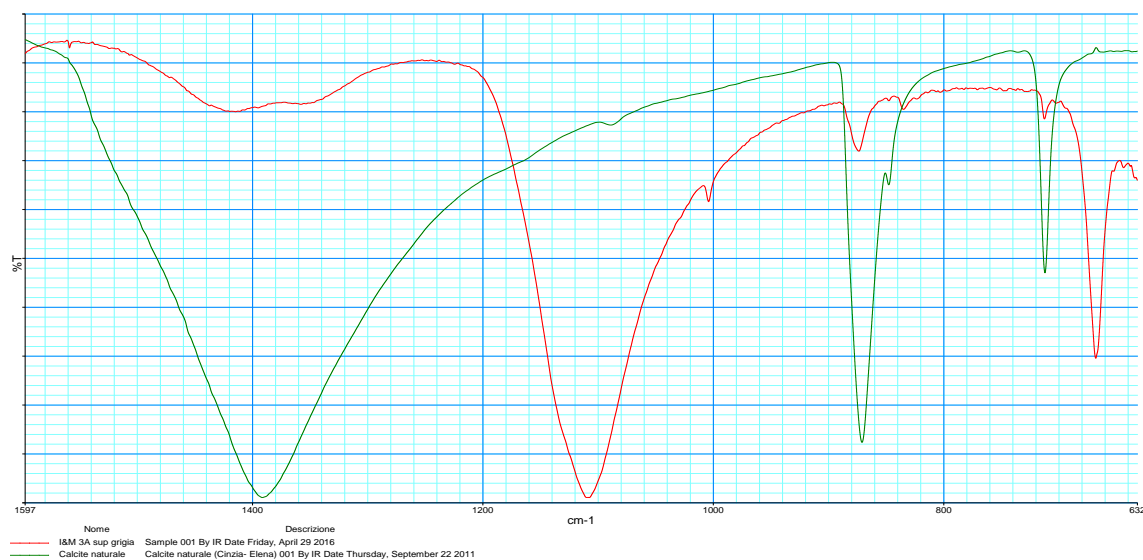


Figura 11: comparazione tra lo spettro FTIR della Calcite naturale (verde) e dello strato esterno A (rosso) nel range da 1597 cm⁻¹ a 632 cm⁻¹.

Gli spettri dello strato A (esterno) e B(interno) presentano bande di assorbimento nuove, come si evince in Figura 12. Queste bande sono caratteristiche del gruppo dei carbonati, con picchi a circa 1420 cm⁻¹ e 1350 cm⁻¹ e uno molto acuto a 874cm⁻¹.



Figura 12: comparazione tra lo spettro FTIR dello strato A esterno (rosso) e di quello B interno (verde).

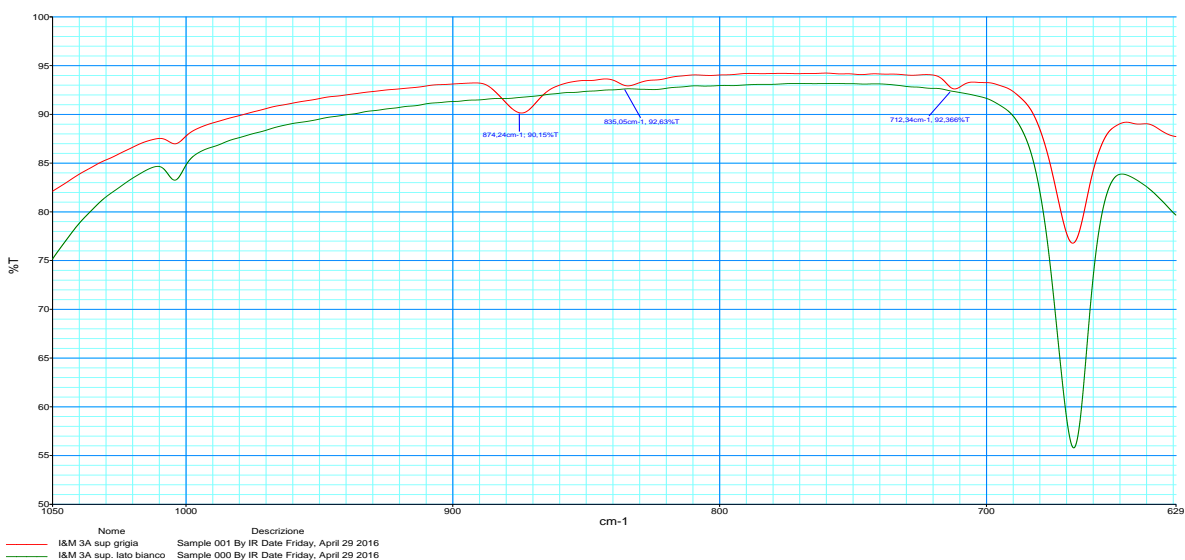


Figura 13: dettaglio tra 1015 cm⁻¹ e 700 cm⁻¹ degli spettri dello strato A (rosso) e di quello B (verde).

A seguito dell'informazioni spettrometriche FTIR i campioni sono stati macinati per condurre l'analisi XRD. Quest'ultima ha confermato i dati precedentemente desunti dal EDX e FTIR: i risultati dimostrano che lo strato interno B è costituito da una sola fase predominante, ovvero gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e solo in tracce da $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Invece per lo strato esterno A sono state riscontrate tre fasi differenti: gesso come componente principale, calcite e anidrite in basse percentuali. Figura 14 mostra un particolare ingrandito dei due diffrattogrammi dello strato interno B e di quello esterno A; in quest'ultimo sono riconoscibili i picchi extra dovuti alla presenza di Calcite e Anidrite.

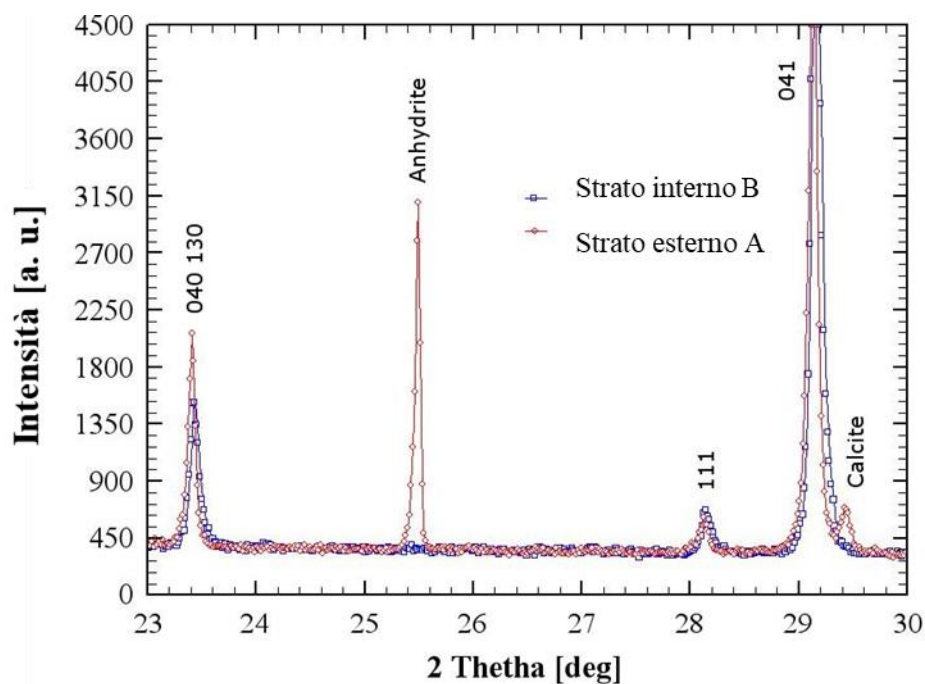


Figura 14: ingrandimento (23-30 2θ) del diffrattogramma su polveri dello strato (B) e di (A), si noti il picco extra dell'Anidrite (CaSO_4) e della Calcite (CaCO_3). Gli indici di miller sono riferiti alla fase Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

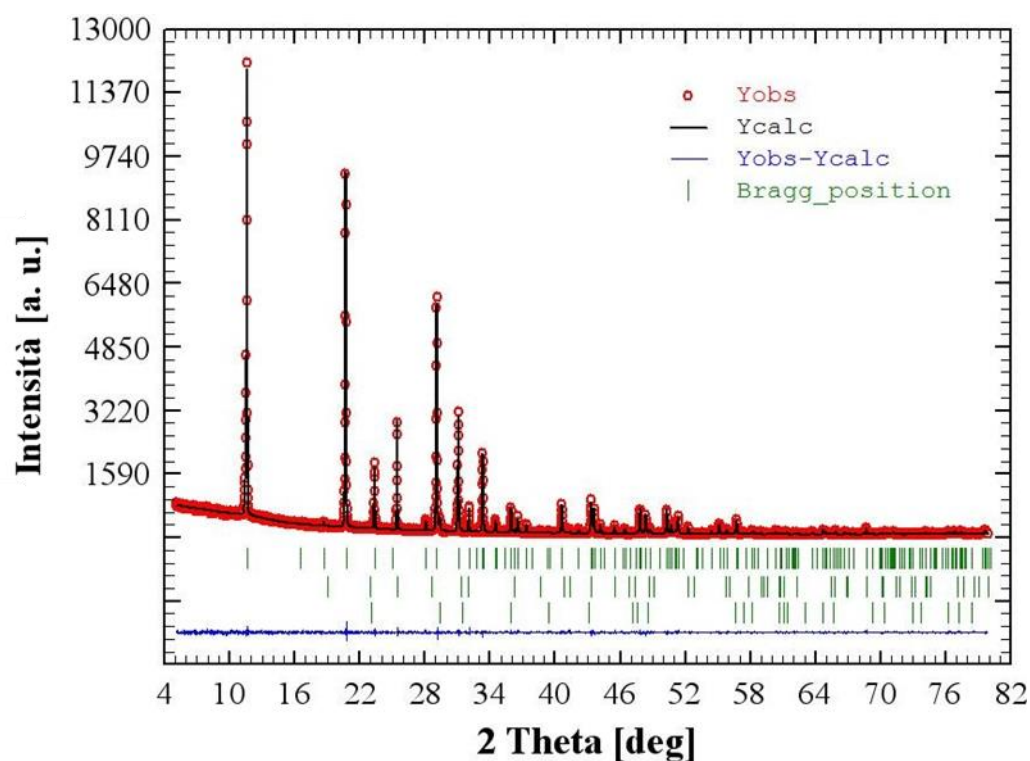


Figura 15: pattern XRD (rosso) e profilo affinamento Rietveld (nero) per il campione (A). Il profilo blu indica le differenze tra il profilo osservato e quello calcolato.; le posizioni dell'angolo di Bragg delle fasi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (superiore), CaSO_4 (medio) and CaCO_3 (inferiore) sono indicate dalle linee verticali (verdi).

L'affinamento Rietveld del pattern XRD del layer A ha fornito una quantità relativa di ogni fase: $\approx 92\%$ di $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\approx 5\%$ di CaCO_3 e $\approx 3\%$ di CaSO_4 (Figura 15, Tabella 2).

Tabella 2: risultati dell'affinamento con Metodo Rietveld sul campione di gesso prelevato dalla scultura. I parametri delle fasi presenti nello strato interno (B) e in quello esterno (A).

Campione	Fasi	Parametri di Cella				$V_{\text{cell}} [\text{\AA}^3]$	%	R_B [%]
		a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	β [$^\circ$]			
B interno	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.2798(2)	15.1924(4)	5.6729(2)	114.095(2)	494.07(2)	≈ 97	-
	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	4.8033(5)	-	15.950(6)	-	318.70(9)	≈ 3	-
A esterno	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.2819(2)	15.1970(5)	5.6749(2)	114.106(2)	494.52(2)	93(5)	2.0
	CaSO_4	6.9921(4)	6.2324(6)	6.9921(4)	-	304.70(3)	5(1)	9.2
$R_{\text{wp}} = 15.8\%$	CaCO_3	4.9876(4)	-	17.072(2)	-	367.78(5)	2.5(4)	5.5
$\chi^2 = 1.5$								

4. Conclusioni

La ricerca si è basata su un'accurata caratterizzazione mediante combinazione di tecniche analitiche (SEM-EDS, FTIR e XRD) di campioni di gesso provenienti dalla scultura "*Idealità e Materialismo*" di G. Monteverde. Le tecniche, sapientemente utilizzate in modo complementare hanno permesso di riconoscere e identificare la morfologia e la composizione chimica della miscela di gesso impiegata da G. Monteverde. I risultati ottenuti da XRD e FTIR hanno confermato e ampliato le informazioni già acquisite dall'analisi SEM-EDX. L'osservazione condotta sui campioni ha evidenziato la presenza di due strati di gesso sovrapposti e di diversa natura: uno superficiale (A) di circa 1 mm che è stato identificato come la "*pelle*" dell'opera e l'altro sottostante (B) più spesso e di colore bianco. Tutte le analisi hanno confermato che il costituente principale dello strato interno (B) è il gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mentre lo strato esterno (A) presenta una composizione chimica differente costituita da Gesso, Calcite e Anidrite. Purtroppo non si hanno fonti che riportino informazioni sul tipo di miscele usate da Monteverde, ma si può ipotizzare che la scelta di utilizzare una differente miscela di gesso solo per lo strato finale, quello che andava a creare la "*pelle*" dell'opera d'arte sia dovuta a una ricerca di specifiche qualità meccaniche ed estetiche note all'artista. Solo ulteriori indagini su altre opere dell'artista e confronti con sculture in gesso del medesimo periodo di altri artisti, permetteranno di fare maggiore chiarezza sulla sua tecnica esecutiva e la scelta di materiali.

Referenze

- [1] R. Beccaro, Monteverde e la scultura dell'Ottocento in Italia; 2007.
- [2] S. Arditi, L. Moro, La Gipsoteca Giulio Monteverde di Bistagno; Torino, 1987.
- [3] P. Bettoli, Artisti contemporanei: Giulio Monteverde; 1899, 13-14.
- [4] F. Sborgi (a cura di), L'Ottocento e il Novecento. Dal Neoclassicismo al Liberty, in La scultura a Genova e in Liguria. Dal Seicento al primo Novecento; Genova, 1988.
- [5] T. Crombie, The Sculptors of Staglieno, Genoese nineteenth-century funerary monuments; in Apollo n.135, 1973.
- [6] G. Natali, Letture di pensiero e d'arte. Ricordi e profili di maestri e amici; Ed. Storia e letteratura, Roma 1965, 11-12.
- [7] F. Prian, Omaggio allo scultore Giulio Monteverde; Cat. Mostra, Acqui Terme, 1979.
- [8] R. Vitiello, Giulio Monteverde scultore 1837-1917; 2016.
- [9] G. Kannès, Lo studio di Giulio Monteverde in Piazza Indipendenza a Roma; in Studi Romani Rivista trimestrale degli Studi Romani, 2014, 332-333.
- [10] C. Maltese, Le tecniche artistiche, La scultura; Ed. Mursia, Milano, 2009, 23-26.
- [11] S. Segarra Lagunes, Restauracion del tapyac y el angel del silencio: investigasion en un cementerio historico; Granada, 2003.
- [12] G. Chiari, M. Nicola, De Gypso et coloribus, Il Minerale gesso; Ed. Celid, Torino, 2001, 47-56.
- [13] T. Turco. Il gesso. Lavorazione, trasformazione, impieghi; Ed. Hoepli, Milano, 1990.
- [14] D. Frazzoni. Il gesso e i suoi vari usi; Ed. Hoepli, Milano, 1934.
- [15] P. Ballirano, R. Caminiti, J. Appl. Crystallogr., 34, 2001, 757-762. ("Rietveld refinements on laboratory energy dispersive X-ray diffraction (EDXD) data").

- [16] S. Nazzareni, P. Comodi, L. Bindi, L. S. Dubrovinsky, The crystal structure of gypsum-II determined by single-crystal synchrotron X-ray diffraction data; *Am. Mineral.*, 95, 2010, 655-658.
- [17] A. Belmiloudi, G. Le Meur, Mathematical and numerical analysis of dehydration of gypsum plasterboards exposed to fire; *App. Math. Comput.*, 163, 2005, 1023-1041.
- [18] R. Mayer, *Materials and art techniques*; Tursen Hermann Ediciones, Madrid, 1988.
- [19] C. Genestar, Characterization of grounds used in canvas and sculpture; *Mater. Lett.*, 54, 2002, 382-388.
- [20] M. Abdullah, A. Kamel, A. Hassan, H. Marie, M. F. Ali, H. A. Mahmoud. Chemical and physical characterization of the stucco mihrab of them mausoleum of Muhammad Al-Hasawati; Fatimid period, Cairo, Egypt. *Periodico di Mineralogia* 83, 2014, 313-327.
- [21] L. Toniolo, C. Colombo, S. Bruni, P. Fermo, A. Casoli, G. Palla, C. L. Bianchi, Gilded stuccoes of the Italian Baroque; *Stud. Conser.*, 43, 1998, 201-208.
- [22] L. P. Sarma, P. S. R. Prasad, N. Ravikumar, Raman Spectroscopic Study of Phase Transitions in Natural Gypsum; *J. Raman Spectrosc.*, 29, 1998, 851-856.
- [23] R. Hildyard, S. Llana-Funéz, J. Wheeler, D. R. Faulkner, D. J. Prior, Electron Backscatter, Diffraction (EBSD) Analysis of Bassanite Transformation Textures and Crystal Structure Produced from Experimentally Deformed and Dehydrated Gypsum; *J. Petrol.*, 52, 2001, 839-856.
- [24] N. Prieto-Taboada, A. Larrañaga, O. Gómez-Laserna, I. Martínez-Arkarazo, M. A. Olazabal, J. M. Madariaga, The relevance of the combination of XRD and Raman spectroscopy for the characterization of the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system compounds; *Microchem. J.*, 122, 2015, 102-109.
- [25] H. F. Dantas, R. A. S. Mendes, R. D. Pinho, L. E. B. Soledade, C. A. Paskocimas, B. B. Lira, M. O. E. Schwartz, A. G. Souza, M. G. Santos, Characterization of gypsum using TMDSC; *J. Therm. Anal. Calorim.*, 87, 2007, 691-95.
- [26] M. Nicola, *De Gypso et coloribus, Metodi di cottura del gesso*; Ed. Celid, Torino, 2001, 57-64.

- [27] C. Cennini, *Il libro dell'arte*; Ed. Neri Pozza, Vicenza, 2006.
- [28] G. Anbalagan, S. Mukundakumari, K. Sakthi Murugesan, S. Gunasekaran. Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum; *Vib. Spectrosc.*, 50, 2009, 226-230.
- [29] FTIR Spectra Database of inorganic Art materials; *Anal. Chem.*, 1, 2003, 214-221.
- [30] S. Prati, G. Sciutto, I. Bonacini, R. Mazzeo, *New Frontiers in Application of FTIR Microscopy for Characterization of Cultural Heritage Materials*; *Top. Curr. Chem.*, Z, 2016, 374-76.
- [31] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, S. Pandi, Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure; *J. Raman Spectrosc.*, 37, 2006, 892-899.
- [32] P. Comodi, S. Nazzareni, P. F. Zanazzi, S. Speziale, High-pressure behavior of gypsum: A single-crystal X-ray study; *Am. Mineral.*, 93, 2008, 1530-1537.
- [33] B. A. Zapol, F. F. Alksnis, Study of gypsum varieties by methods of vibrational spectroscopy; *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, 27, 1977, 739-744.
- [34] P. Villars, K. Cenzual, in *Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds*; ASM International: Materials Park, OH, USA, Release 2015/16.
- [35] K. Yvon, W. Jeitschko, E. J. Parthé, LAZY PULVERIX, a computer program, for calculating X-ray and neutron diffraction powder patterns, *J. Appl. Crystall.*, 10, 1977, 73-74.
- [36] Rodriguez-Carvajal, J. *Physica B* 192, 1993, 55-69, <http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>.
- [37] E. Franceschi, F. Locardi. Strontium, a new marker of the origin of gypsum in cultural heritage?; *J. Cult. Heritage*, 15, 2014, 522-27.
- [38] Aldrich. Library of FTIR spectra, vol.2, 1985, p.1271. (spettro C in CaCO_3).

PARTE D – ALLEGATI

1. Capitolo supplementare I – Materiali

Lo studio si è focalizzato su alcuni dei materiali che presentano una porosità rilevante è che sono soggetti al degrado da sali solubili, nello specifico sono stati considerati i materiali lapidei naturali (pietre) e artificiali (laterizi, intonaci, malte). Questi materiali da sempre sono stati impiegati nell'architettura, nella scultura e come supporti per le pitture murali. Ogni materiale impiegato per la realizzazione di opere d'arte è soggetto a un suo caratteristico ciclo vitale, che può subire variazioni in base agli eventi e all'ambiente in cui è collocato. Di seguito sono descritte le principali proprietà e costituenti dei materiali considerati.

1.1 Intonaci e malte

1.1.1 *La malta*

Per malta si intende un impasto umido costituito da un legante, acqua e inerti in granuli fini che possono essere utilizzati in proporzioni differenti in base alle finalità della miscela. La Norma Uni 10924 definisce i caratteri principali delle malte da costruzione e da decorazione (UNI10924:2001).

Le malte si distinguono in malte “per murature” e malte “per intonaci” [1]. La prima è destinata alla realizzazione di paramenti murari, per cui servirà per legare mattoni ed elementi lapidei. Invece la malta “per intonaci” ha diverse funzioni:

- rivestimento di paramenti murari;
- isolante fra ambiente interno ed esterno;
- decorazione.

La malta da muratura e da intonaco è composta da:

- un legante;
- inerti, quali sabbie;
- acqua che permette di ottenere una miscela omogenea e facilmente malleabile.

Negli intonaci decorativi possono essere presenti ulteriori additivi, in funzione del risultato che si vuole ottenere: polvere di marmo per una compattezza maggiore, la cera per rendere l'impasto morbido e opaco una volta asciutto e pigmenti per la colorazione finale.

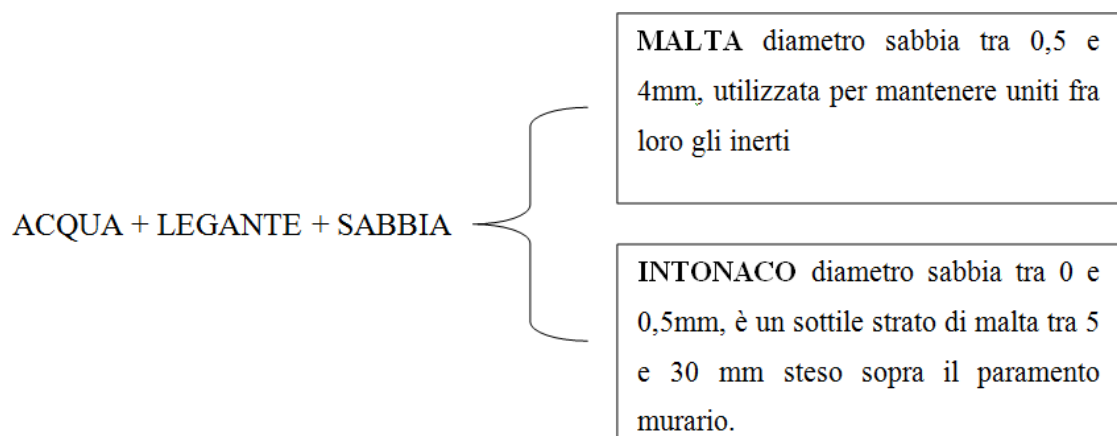


Figura 1: schema della composizione delle malte e degli intonaci.

1.1.2 I leganti

I leganti sono sostanze ottenute da alcuni processi come cottura e macinazione, quest'ultima per ottenere polveri fini, (UNI 11176:2006).

I leganti negli impasti di malte e intonaci hanno un ruolo molto importante:

- nella preparazione condizionano la lavorabilità necessaria a una posa in opera corretta degli elementi della muratura e la buona aderenza al supporto;
- sono i responsabili dell'indurimento degli impasti fino allo stabilirsi delle caratteristiche tecniche-tecnologiche;
- condizionano l'elasticità, la porosità e l'impermeabilità, la resistenza alle tensioni per il ritiro;
- determinano la solidità, la durabilità, la porosità e l'impermeabilità, la resistenza alle variazioni dimensionali reversibili, la resistenza ad eventuali fattori aggressivi.

L'indurimento del legante si può suddividere in due fasi:

- presa cioè il passaggio dalla fluidità iniziale ad una fase più consistente, dove la massa modellata riesce a mantenere la forma datale. La fase di presa può variare da alcuni minuti fino ad ore o giorni, in base alle caratteristiche del legante;
- indurimento è la fase in cui avviene l'ulteriore aumento della resistenza meccanica ed il materiale acquista una consistenza compatta e dura.

1.1.3 Leganti naturali: la calce

I leganti naturali hanno origine inorganica, ossia derivano dal mondo minerale; si distinguono in aerei e idraulici, in base al processo di indurimento che può avvenire a contatto con l'aria o in presenza di acqua [1].

La calce è il legante maggiormente utilizzato da tempi antichi. Questo materiale, prima di essere utilizzabile per gli scopi descritti pocanzi, subisce dei trattamenti, deriva dalla cottura di rocce calcaree, la sua composizione è a base di composti del calcio come l'ossido di calcio (CaO) e idrossido di calcio (Ca(OH)_2). La cottura avviene a temperature tra i $900\text{-}950^\circ\text{C}$ al fine di ottenere la dissociazione del carbonio, con formazione di ossido di carbonio e l'eliminazione delle sostanze volatili. Una volta cotto, il calcare viene macinato in appositi frantoi ottenendo così la calce viva (ossido di calcio), detta viva perché ha una forte causticità, infatti non la si può utilizzare direttamente, ma deve subire un ulteriore trattamento, detto "spegnimento". Questo processo prevede l'immersione della calce viva in acqua. La calce spenta è poco solubile in acqua: a 20°C si sciolgono 1,66 g per litro di acqua, a 100°C solo 0,6 g. Quando la calce viene immersa in un eccesso di acqua, il legante condensa dando origine a una pasta molle ed appiccicosa, detta Grassello di calce [2].

Il volume del grassello è maggiore di quello della calce viva, il rapporto tra il volume del grassello ottenuto e il peso della calce viva impiegata per produrlo, si chiama rendimento in grassello.

Quando la calce viene mescolata con acqua in fase di asciugatura avviene un ritiro che consiste nella diminuzione del volume dell'impasto con formazione di fessure.

Il fenomeno si deve alla calce spenta che miscelata con l'acqua crea una soluzione satura. Questa a contatto con l'aria reagisce con l'anidride carbonica, sviluppando carbonato di calcio insolubile; i cristalli di carbonato si legano tra loro mentre l'acqua che si libera va a sciogliere altro idrossido. Si ottiene quindi una massa dura, che però presenta delle fessure dovute all'evaporazione dell'acqua e all'arresto del fenomeno di carbonatazione.

Nella miscela, l'inerte serve a contrastare questo fenomeno, perché i grani della sabbia utilizzata, formano uno scheletro, che limita il fenomeno del ritiro.

1.1.4 Gli Inerti

Il termine indica elementi che non prendono parte alle reazioni fisico-chimiche che trasformano un impasto molle, in un aggregato duro e compatto. Gli inerti possono essere di origine naturale o artificiale e, in base alla loro granulometria, vengono suddivisi in tre classi:

- finissimi (fillers), quando passano allo staccio di 0.075 mm più del 90%;
- fini (sabbie) quando passano allo staccio di 4 mm più del 95%;
- grossi (ghiaietto, ghiaia) quando passano allo staccio di 4 mm meno del 95%.

Le sabbie naturali sono gli inerti maggiormente utilizzati; provengono da cave, fiumi, laghi o dal mare e possono essere di varia composizione (silicee, quarzose, micacee, granitiche, ecc.).

La sabbia ha i compiti di:

- aumentare il volume dell'impasto;
- impedire il ritiro della calce;
- fungere da scheletro portante per il legante.

È indispensabile che la sabbia sia stata lavata preventivamente, onde evitare che vi siano sali, argille e impurità di varia natura.

Tabella 1: classificazione delle sabbie e ghiaie per impiego [A. Broccolo 2000].

Denominazione sabbia/ghiaia	Grandezza	Diametro granuli (mm)	Impiego
Sabbia	fine	da 0,0 a 0,5	Intonaci civili, rasature, rifiniture
	media	da 0,5 a 2,0	Murature, arricciature, sottofondi
	grossa	da 2,0 a 5,0	Murature in pietra, c.a., intonaci rustici
Ghiaietto		da 4,0 a 8,0	Getti sottili
			Getti ordinari in c.a.
Ghiaia	piccola	da 8,0 a 31,5	Getti ordinari in c.a.
	media		Getti ordinari in c.a. o semplici
	grossa	da 31,5 a 65	Getti molto grossi in c.a. o semplici

1.1.5 Aggregati

Più che alla malta, agli intonaci si possono aggiungere ulteriori elementi che vanno a conferire determinate proprietà all'impasto. Questi additivi devono essere compatibili con le altre

sostanze e vengono aggiunti in quantità ridotte perché possono produrre effetti fisici e chimici sulla miscela.

Il cocciopesto

Con questo termine si intende una polvere più o meno fine ottenuta dalla macinazione di argilla cotta.

Questo materiale, sin dall'antichità, era conosciuto per le sue proprietà idraulicizzanti e veniva impiegato assieme alla calce per ottenere degli impasti di calcestruzzo [3].

Essendo molto poroso assorbe facilmente l'eccesso di acqua dell'impasto, evitando un drastico fenomeno di "ritiro" e la conseguente fratturazione.

Inoltre, comportandosi da "spugna", rilascia gradualmente l'acqua di cui abbisogna la calce per indurirsi, senza causare stress interni per eccessiva o ridotta presenza di acqua.

L'impiego di cocciopesto è noto nel recupero di facciate antiche per le proprietà idraulicizzanti, e per quelle decorative perché dona all'impasto un tono più o meno rosato, in base alle percentuali in cui viene impiegato [4].

Polvere di marmo

Le polveri di marmo si ottengono con la frantumazione di marmi; presentano una granulometria finissima e possono avere diverse gradazioni cromatiche, in base alla roccia da cui derivano.

La polvere di marmo è impiegata nella realizzazione di intonaci decorativi, detti "a marmorino", ossia superfici ottenute con impasti di malte o stucchi che fingono la superficie lucida della pietra. Il marmorino è costituito da una parte di calce spenta e da una parte di polvere di marmo a granulometria finissima; a questa miscela possono essere addizionati ossidi o pigmenti per conferire determinate caratteristiche cromatiche.

Nell'ambito del restauro murario la polvere di marmo viene usata per la realizzazione di intonaci "*neutri*", ossia di un colore non preponderante, che possano essere accostati ad apparati decorativi lacunosi su cui non è prevista una reintegrazione cromatica.

1.1.6 L'intonaco

L'intonaco è costituito come visto da un legante, sabbia e aggregati ed è destinato a ricoprire sia internamente sia esternamente le superfici murarie.

L'intonaco si differisce dalla malta per l'ambito di applicazione; quest'ultima viene impiegata per la costruzione di paramenti murari (legare mattoni e altri materiali lapidei) mentre l'intonaco ha funzioni meno strutturali:

- Offrire una protezione dalle intemperie e dalle variazioni climatiche alle strutture su cui viene applicato.
- Dare un effetto puramente decorativo ed estetico alla superficie.

Intonaco a base di calce

Questo tipo di impasto è quello più antico, le percentuali dei componenti principali possono subire variazioni da zona a zona in base alle tradizioni locali e al reperimento di materie prime, (es. disponibilità di georisorse).

Il rapporto è tra 2 - 3 parti di inerte e una parte di legante.

Caratteristiche dell'intonaco a calce

- Stabilità all'acqua.
- Permeabilità elevata al vapore.
- Traspirabilità.
- Scarsa resistenza alle sollecitazioni meccaniche.
- Possibile contaminazione di sali solubili.

Queste caratteristiche sono influenzabili da fattori climatici: in una stagione umida il processo di indurimento subirà dei rallentamenti dovuti all'alta percentuale di umidità nell'aria, mentre in un ambiente caldo e secco, l'acqua dell'impasto può subire una repentina evaporazione producendo fratture nell'intonaco.

L'impasto a base di calce si presenta cremoso e facilmente lavorabile, però può avere dei difetti:

- resistenza limitata (circa 5 kg/cm²);
- lento indurimento;
- possibile formazione di calcinaroli [5].

1.1.7 L'acqua

L'acqua è un elemento fondamentale per la realizzazione della malta; permette di amalgamare in un impasto molle i componenti asciutti ottenendo così una sostanza malleabile e facilmente lavorabile.

L'acqua d'impasto, come la sabbia, deve essere pura, cioè non deve presentare impurità che potrebbero danneggiare la resa della malta, per esempio sali solubili, sostanze organiche, grassi, ecc.

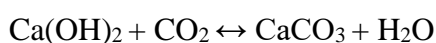
1.2 Intonaci dipinti

Qualsiasi raffigurazione pittorica eseguita su un muro può essere fraintesa e definita “affresco”, ma in realtà questo termine caratterizza una tecnica esecutiva molto precisa: per affresco si deve infatti intendere l'applicazione dei colori sciolti unicamente nell'acqua e stesi sull'intonaco quando questo è ancora umido, da cui dunque deriva la dizione di pittura a fresco [6].

I colori stesi su intonaco fresco subiscono un processo chimico detto carbonatazione della calce, che avviene quando la calce di cui l'intonaco è composto si combina con l'anidride carbonica presente nell'aria, producendo un reticolo cristallino che fissa stabilmente i colori.

Si ottiene così una pittura molto resistente, dove i colori vengono inglobati dallo strato di intonaco.

La reazione avviene secondo la formula:



L'idrato di calcio si combina con l'anidride carbonica ottenendo carbonato di calcio e acqua libera che evapora. Nella fase di essiccamento della malta, l'acqua che risale verso la superficie, veicola una percentuale rilevante dell'idrossido di calce che andrà a trasformarsi in carbonato di calcio in cui resteranno inclusi i pigmenti stesi. Tutte le altre tecniche pittoriche che prevedono l'uso di pigmenti miscelati con un legante quali l'uovo, colla, caseina, olio, cera, ecc., vengono definite tecniche a secco.

1.2.1 Tecnica esecutiva

La tecnica di realizzazione di una pittura murale presenta differenti fasi operative che si traducono in una stratificazione materica. L'origine delle pitture murali è da ricercare nell'età Paleolitica con le prime pitture rupestri di Lascaux (17500 anni) [7-9] da qui si è evoluta fino ad oggi ed è stata descritta più volte in trattati artistici di noti autori come Vitruvio [10], Cennino Cennini [11] e Andrea Pozzo [12]. Le pitture murali sono quindi il prodotto di una stratificazione di materiali: il primo elemento che si rintraccia in questa successione è chiaramente il supporto, ovvero la muratura composta da materiale lapideo o da mattoni. In molti casi la muratura è già presente prima che l'artista inizi il suo processo creativo, magari con una tinteggiatura preesistente. Nel passato l'artista poteva decidere se mantenere la pittura

preesistente ed usarla come supporto per la sua, oppure rimuovere le precedenti stratificazioni sostituendole con nuove.

In questo caso l'artista deve confezionare e stendere un nuovo intonaco sul paramento murario: il primo strato detto arriccio sarà grossolano, con una granulometria molto eterogenea e con clasti di dimensioni anche di qualche millimetro, la cui funzione principale è di livellare la superficie del muro, creare una superficie aggrappante per gli strati successivi e talvolta, nel caso degli affreschi, di costituire una riserva di umidità. Seguirà l'applicazione di un secondo strato di intonaco sopra all'arriccio, più fine, composto da una percentuale maggiore di legante e di sabbia fine o polvere di marmo come carica. Questo strato è chiamato intonachino ed è dedicato alla fase pittorica, in quanto è a questo livello che si procede con la pittura. Dalla fine del XIII, primi del XIV secolo vengono introdotte due importanti innovazioni nella pittura murale: il disegno preparatorio eseguito sullo strato di arriccio, (detto sinopia) e la stesura dell'intonachino per giornate; l'artista stendeva lo strato di intonaco fino solo sulle parti della sinopia che intendeva terminare nella giornata.

Dal XV secolo invece la sinopia viene sostituita dal "cartone", cioè l'artista eseguiva il disegno su grandi fogli di carta, ne bucherellava i contorni delle figure e una volta ancorato alla superficie veniva "battuto" con un sacchetto contenente polvere di carbone o pigmento scuro, così da lasciare sull'arriccio la traccia dei contorni, questa tecnica è detta dello "spolvero".

Quando il disegno era trasposto sull'intonaco si procedeva con la fase pittorica vera e propria: quando i pigmenti vengono applicati sull'intonachino ancora umido si ottiene la tecnica del buon fresco, e in questo caso non è necessario aggiungere ai pigmenti un legante perché basta l'acqua. La presa del colore avviene mediante il processo di carbonatazione precedentemente descritto. Quando invece i pigmenti vengono miscelati con un legante e applicati su intonachino asciutto non si otterrà più un affresco, ma una pittura a "secco". I pigmenti così applicati creeranno un sottile film che aderirà al supporto di intonaco, senza che i granuli dei pigmenti vengano inglobati durante la carbonatazione della calce [13,14].

1.3 Laterizio

I laterizi sono materiali da costruzione artificiali ottenuti dalla cottura di argilla opportunamente preparata, modellata ed essiccata. Il materiale di partenza è costituito principalmente da argilla, più di un 20-30% di carbonato di calcio e un 4-6% d'acqua.

L'uso del laterizio nella costruzione ha origini molto antiche, si ritiene che in area mediterranea fosse già diffusa la costruzione di murature in laterizio prima dei romani: i primi esempi

significativi di impiego di mattoni cotti sul territorio italiano sono rintracciabili in una serie di tombe ellenistiche del III secolo a.C. [15] in Calabria. Il costituente principale è l'argilla che viene impastata con acqua, così da ottenere una massa morbida e facilmente modellabile. Le caratteristiche di facile reperimento di materiale primario e lavorabilità rendono il laterizio un materiale molto diffuso e commercializzato.

1.3.1 L'argilla

È caratterizzata da un comportamento plastico in presenza di acqua. L'argilla è una frazione di terreno più fine poiché le sue particelle hanno dimensioni inferiori ai 2 micron. Una delle caratteristiche principali dell'argilla è la coesione che aumenta al diminuire del contenuto d'acqua. Presenta una permeabilità molto bassa ed è difficile da compattare in presenza di alte percentuali di acqua.

Le argille sono costituite da una classe di minerali, detti minerali argillosi che chimicamente possono essere definiti come silicati idrati di alluminio e che fanno parte della classe dei fillosilicati, ossia. Essi sono caratterizzati da un'alternanza di due tipologie di fogli, un foglio tetraedrico ($\text{Si}_4+\text{Al}_3+\text{al centro}$) e un foglio ottaedrico (Al_3+ , Mg_2+ , $\text{Fe}_2+\text{al centro}$).

I principali minerali argillosi sono:

- Caolinite;
- Illite;
- Smectiti.

La caolinite è un idrosilicato di alluminio con reticolo cristallino formato da due strati, uno composto da tetraedri con atomi di O ai vertici e atomi di Si al centro e l'altro formato da ottaedri con ossigeno ai vertici e alluminio al centro. Questa struttura non presenta cationi metallici scambiabili, né acqua, pertanto gli strati sono ben legati fra loro.

L'Illite rientra nella famiglia dei fillosilicati, caratterizzati da un'alternanza di strati tipo montmorillonite e di strati tipo muscovite; in media sono presenti due strati di muscovite e uno di montmorillonite. L'illite si presenta come lamelle incolori delle dimensioni inferiori al micron.

Le smectiti presentano due caratteristiche: la rigonfiabilità del reticolo per presenza di acqua e facilità di ioni Ca e Na ad essere scambiati.

1.3.2 Processo produttivo

La produzione del laterizio cotto segue precise fasi riassunte di seguito:

- Estrazione delle materie prime.
- Preparazione dell'impasto.
- Formatura.
- Essiccazione.
- Cottura.

L'estrazione comporta il prelevamento dalle cave di argilla e l'accumulo di questa in spazi dedicati. Successivamente viene lavorata al fine di ottenere un impasto omogeneo con precise caratteristiche fisiche e meccaniche. Quando il materiale è omogeneo subisce il processo di "formatura, cioè gli viene data la forma desiderata, solo successivamente viene fatto essiccare; in questo passaggio l'argilla formata viene posta ad asciugare vicino a fonti di calore, al fine di perdere l'acqua d'impasto.

Quando il laterizio mantiene una sua forma e non è più modellabile, viene cotto a 800° - 1040°C [16].

1.4 Lapideo

I materiali lapidei sono noti anche come pietre e sin dall'antichità hanno trovato impiego nelle costruzioni in quanto sono caratterizzate da un buon grado di durezza, possono essere lavorate per assumere la forma di cui si necessita e presentano una notevole resistenza a compressione. Ovviamente l'uso della pietra è diffuso nelle aree geografiche dove è facilmente reperibile grazie a georisorse. Ogni zona geografica sarà quindi caratterizzata dall'impiego di materiali lapidei con precise proprietà dovute appunto all'orogenesi presente. Dall'antichità si assiste ad un'importante evoluzione dell'utilizzo del materiale lapideo in architettura, ma con il tempo la pietra viene accantonata per lasciar il posto a materiali facilmente reperibili e lavorabili quali calcestruzzi, cementi, laterizio e acciaio [17,18].

1.4.1 Genesi e classificazione delle rocce

Le rocce, elementi principali della litosfera, sono composti di minerali, che possono essere:

- monomineraliche, cioè con una specie prevalente ad esempio il marmo formato quasi interamente (98-99%) da cristalli di calcite CaCO_3 .
- polimineraliche cioè formate da differenti minerali.

La classificazione più diffusa per la conoscenza dei materiali da costruzione è quello che si basa sull'origine, da cui si desumono le caratteristiche principali come la lavorabilità e la resistenza meccanica. Altrettanto importante è la classificazione in base alla composizione delle rocce, cioè da quali minerali è formata e quale tipo di struttura aggregativa presenta; da questa dipendono le caratteristiche chimico-fisiche.

Si possono riscontrare tre grandi categorie di rocce che compongono la crosta terrestre: magmatiche, sedimentarie e metamorfiche.

Le rocce magmatiche, note anche come 'igne', derivano dal consolidamento, in seguito al raffreddamento, di masse rocciose allo stato fuso o liquido, provenienti dalla profondità della crosta terrestre o del mantello sottostante, dove sono presenti alte temperature e forti pressioni.

In base al tipo di raffreddamento che subiscono si suddividono in tre gruppi:

- *Intrusive o plutoniche*, cioè formate dalla solidificazione e cristallizzazione del magma avvenuto all'interno della crosta terrestre, poste quindi a una certa profondità. In questo caso il raffreddamento avviene molto lentamente e possono generarsi grossi cristalli identificabili anche ad occhio nudo. La struttura delle rocce intrusive è detta granitoide, un esempio è il granito. Possono raggiungere la superficie a seguito di movimenti della crosta terrestre e per l'effetto erosivo degli agenti atmosferici sulle rocce già emerse.
- *Effusive o vulcaniche*, queste rocce subiscono un raffreddamento molto rapido dei magmi o della lava, quindi la solidificazione e cristallizzazione avviene all'esterno. In base alle condizioni di raffreddamento e composizione si avranno differenti strutture, (monocristallina, vetrosa, pomice, porfirica).
- *Ipoabissali*: queste rocce sono prodotte dal raffreddamento di piccole intrusioni di magma, sotto la crosta terrestre e a non grande profondità. Il raffreddamento ha condizioni intermedie tra le rocce intrusive ed effusive. Sono visibili ad occhio nudo dei minerali della stessa grandezza, un esempio è il porfido.

Le rocce sedimentarie fanno parte in alta percentuale della crosta terrestre e sono prodotte da accumuli di materiale eroso e depositi di natura organica. Questo tipo di roccia è il più diffuso e maggiormente impiegato.

Il ciclo sedimentario, cioè la formazione di una roccia sedimentaria può essere suddiviso in quattro fasi:

- **Erosione e/o alterazione** delle rocce preesistenti sulla superficie terrestre con la formazione di detriti. I fenomeni di erosione possono essere prodotti da molteplici cause come:
 - *erosione meccanica* legata a sbalzi termici o all'azione dell'acqua, che penetrando nelle spaccature del materiale ne provoca la distruzione tramite fenomeni di gelo/disgelo.
 - *erosione chimica* agisce sui minerali costituenti la roccia alterandoli.
 - *erosione biologica* avviene ad opera di organismi animali e vegetali.
- **Trasporto** dei detriti ad opera di venti, fiumi, ghiacciai, con formazione di sospensioni di varia natura. Durante il trasporto si verifica l'arrotondamento degli spigoli dei clasti. La durata del trasporto influisce sulla forma dei detriti, sulla loro dimensione e sulla composizione mineralogica.
- **Deposizione o sedimentazione** questo processo avviene per strati successivi e può essere di tipo:
 - *meccanico* quando si verifica una perdita di energia del mezzo di trasporto (vento, acqua, ghiaccio), ad esempio quando un fiume passa in mare e diminuisce la velocità favorendo la deposizione dei clasti.
 - *chimica* riguarda il materiale trasportato da una soluzione ed è riferito alle variazioni della temperatura e della soluzione stessa.
 - *biochimica* anche questo si riferisce in prevalenza al materiale detritico trasportato in soluzione, che può essere fissato da organismi acquatici.
- **Diagenesi** con questo termine si intendono tutte le trasformazioni subite dal sedimento dopo la deposizione, cioè quei fenomeni che contribuiscono a formare la roccia e di solito riguardano la pressione esercitata da altri detriti accumulati in successione e la temperatura. Queste nel caso delle rocce sedimentarie non superano i 200° C.

Il processo di sedimentazione è caratteristico in base alla disposizione dei materiali nei vari strati, la composizione di ognuno dipende dalla tipologia del materiale trasportato e dalla velocità di sedimentazione.

Le rocce metamorfiche derivano da rocce preesistenti come le sedimentarie e le magmatiche, che a seguito di mutamenti nella temperatura e pressione subiscono trasformazioni che producono la ricristallizzazione dei minerali costituenti. Il processo può modificare la forma dei minerali esistenti oppure crearne di nuovi. Ovviamente in base alle condizioni di

temperatura e pressione raggiunte si avranno differenti gradi di metamorfismo e ambienti metamorfici in cui questi mutamenti avvengono.

2. Capitolo supplementare II – Metodologie e procedure d'indagine utilizzate

2.1 Tecniche strumentali impiegate

I campioni e gli effetti delle puliture sono stati monitorati mediante le seguenti tecniche d'indagine:

- Microscopio ottico;
- Microscopio a scansione elettronica SEM-EDS;
- Analisi conduttimetrica;
- Diffrazione di raggi X (XRD).

Microscopia ottica

Il microscopio ottico è stato impiegato nelle fasi di monitoraggio in situ dei casi studio. È stato utilizzato sia il microscopio ottico portatile con una capacità d'ingrandimento di 500x sia lo strumento da laboratorio, che ha un ingrandimento massimo di 1000X.

Microscopia a scansione elettronica SEM-EDS

L'utilizzo di questa tecnica analitica è stata impiegata per approfondire l'aspetto morfologico dei materiali considerati e mediante sonda EDS è stata indagata la composizione elementare il degrado salino presente. La Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) non sfrutta i fotoni della luce come la microscopia ottica, ma un fascio di elettroni che colpisce il campione. Grazie alla lunghezza d'onda degli elettroni di molto inferiore rispetto a quella dei fotoni, il potere di risoluzione di un microscopio elettronico a scansione è nettamente superiore rispetto a quella di un microscopio ottico. Inoltre anche la profondità di campo di un SEM è molto più elevata consentendo immagini perfette anche per campioni tridimensionali (con uno spessore elevato).

In un microscopio elettronico a scansione SEM il campione viene sottoposto ad una scansione con il fascio di elettroni su un'area specifica. In risposta vengono riemessi dal campione diversi segnali: elettroni di backscattering, elettroni secondari, raggi X, etc. Il campione viene mantenuto sottovuoto per evitare interferenze. A parità di voltaggio di accelerazione, la penetrazione del fascio di elettroni varia in funzione del numero atomico dell'elemento, o meglio è maggiore in materiali più leggeri e minore in materiali più pesanti. Di conseguenza anche la quantità di elettroni di backscattering riemessi dal campione, e rilevati da uno specifico detector, sarà proporzionale alla durezza del materiale stesso. Per questa ragione le immagini

ottenute al SEM con un detector di backscattering mostrano una scala di grigi che può essere connessa alla tipologia di materiale in questo modo:

- materiali leggeri: immagini più scure (gli elettroni penetrano di più e quindi ne vengono riemessi pochi);
- materiali pesanti: immagini più chiare (gli elettroni penetrano meno e quindi ne vengono riemessi molti).

Molti microscopi elettronici a scansione SEM sono equipaggiati con detector per microanalisi EDX (Energy Dispersive X-ray microanalysis, detta anche EDS) in grado di rilevare i raggi X riemessi dal campione e di fornire l'analisi elementare dei campioni. La combinazione dell'analisi elementare X-ray EDX con quella d'immagine del microscopio elettronico a scansione SEM forniscono uno strumento molto potente per la comprensione della composizione della struttura dei materiali [19,20].

Diffrazione dei raggi X da polveri (XRD)

In questa tesi la diffrazione dei raggi X da polveri è stata impiegata specialmente nei casi studio, per la caratterizzazione dei materiali prima dei test di pulitura.

La diffrazione a raggi X è una tecnica che consente di ottenere dati strutturali ed informazioni sulle fasi cristalline costituenti il campione in esame. Questa tecnica si basa sulla diffusione (scattering) coerente della radiazione X da parte di centri diffusori distribuiti spazialmente in modo regolare come avviene in un materiale cristallino) con distanze dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda (λ) della radiazione utilizzata.

La diffrazione dei raggi X non è una tecnica di analisi di superficie, ma i raggi sono costituiti da fotoni che hanno un potere di penetrazione elevato. Un tipico spettro di diffrazione è costituito da una serie di riflessi, contraddistinti ognuno da una propria intensità, ampiezza e posizione (quest'ultima espressa come 2θ , ovvero la somma dell'angolo di incidenza e di quello di raccolta formati dal fascio incidente con la superficie del campione). Determinando la posizione e l'intensità dei riflessi e confrontandole con quelle di spettri di riferimento è possibile identificare il tipo di materiale, le varie fasi cristalline che lo compongono e il suo eventuale orientamento preferenziale.

Referenze

- [1] A. Broccolo, Malte, intonaci e paste nelle costruzioni e nel recupero, Ed. Carocci, Roma, 2000, 13-14.
- [2] P. Gasparoli, “La conservazione dei dipinti murali. Affreschi, dipinti a secco, graffiti”, Alinea Editrice, Firenze, 1999, pag. 101.
- [3] G. Artioli, Scientific Methods and Cultural Heritage, Ed. Oxford, Oxford, 2010, 250-251.
- [4] F. Micocci, G. Pulcini, Gli intonaci; Ed. La Nuova Italia Scientifica, Roma, 1992.
- [5] A. Marano, P. Rossi, Fare l’architettura con l’intonaco; Ed. Angeli, Milano, 1997
- [6] S. Rinaldi, “Storia tecnica dell’arte, Materiali e metodi della pittura e della scultura (sec. V-XIX), Ed. Carocci, Roma, 2011, pag.13.
- [7] J. Dupont, C. Jacquet, B. Denetiere, S. Lacoste, F. Boust, G. Orial, Invasion of the French Paleolithic painted cave of Lascaux by members of the *Fusarium solani* species complex; *Mycologia*, 99 (4), 2007, 536-533.
- [8] A. Leroi-Gourhan, The archaeology of Lascaux Cave, *Scientific American* 246 (6), 1982, 104-113.
- [9] E. Chalmin, M. Menu, C. Vignaud, Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic painters, *Meas. Sci. Technol.*, 14 (9), 2003, 230-253.
- [10] VITRUVIO, De Architettura libri decem, a cura di SILVIO Ferreri, Ed. Palombi, Roma, 1960, pp. 256-264.
- [11] C. Cennini, Il libro dell’Arte, a cura di G. E. C. Milanesi, Ed. Le Monier, Firenze, 1859. pp. 43-67.
- [12] A. Pozzo, Breve istruzione per dipingere a fresco, ed. 1758.
- [13] P. Gasparoli, “La conservazione dei dipinti murali. Affreschi, dipinti a secco, graffiti”, Alinea Editrice, Firenze, 1999, pag. 101.

- [14] C. Maltese, *Le tecniche artistiche*, Ed. Mursia, 2006.
- [15] A. Acocella, *Stile Laterizio*, Ed. Md, 2013.
- [16] P. Ferrini, *Le murature antiche in laterizio: tecniche di caratterizzazione*; 52, 2000.
- [17] G. Imbrighi, *I materiali dell'architettura: tra tecnologia e ambiente*; Ed. Kappa, Roma, 1992.
- [18] U. Menicali, *I materiali dell'edilizia storica: tecnologia e impiego dei materiali tradizionali*; Ed. Nis, Roma, 1992.
- [19] M. Schreiner, M. Melcher, K. Uhler, *Scanning electron microscopy and energy dispersive analysis: applications in the field of cultural heritage*; *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 2007, 737-747.
- [20] A. Armigliato, U. Valdrè, *Microscopia elettronica a scansione e microanalisi*; Ed. Lo Scarabeo, Bologna, 1980.

ALLEGATO 1 – SCHEDA TECNICA DELLA POLPA DI CELLULOSA **(fornita da Antares srl)**

CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE

Aspetto	fibre bianche
Contenuto in cellulosa	99.5% (ca. 90% in α cellulosa)
Grado di bianco	90%
Diametro della fibra	
20 μ m Lunghezza media della fibra	
max 300 μ m	
Umidità alla produzione	5 \pm 1% (Loss of drying)
pH	6 \pm 1 (sospensione al 10%)
Solubilità	insolubile nella maggior parte dei solventi organici, in acqua (si rigonfia) e basi deboli

Supportante a base di fibre di pura cellulosa bianca per la preparazione di impacchi di vario genere. La lunghezza della fibra (max 300 μ m) consente di ottenere impacchi omogenei e ben amalgamati.

IMPIEGHI E MODALITÀ D'USO

La polpa di cellulosa trova il suo maggiore impiego nel settore del restauro quale supportante inerte per la preparazione di impacchi di vario genere (ad esempio di pulitura, con sali di EDTA, acqua demineralizzata, ammonio carbonato e bicarbonato etc) per trattamenti su materiale lapideo e dipinti murali.

Resa: da 1 a 3 kg/m².

PRECAUZIONI

Prodotto organico naturale non tossico che non necessita di particolari precauzioni d'impiego. Evitare il contatto con fiamme. Prodotto combustibile.

STABILITÀ

Il prodotto è stabile nelle normali condizioni d'impiego.

Conservare al riparo dall'umidità. Immagazzinare lontano da sostanze infiammabili.

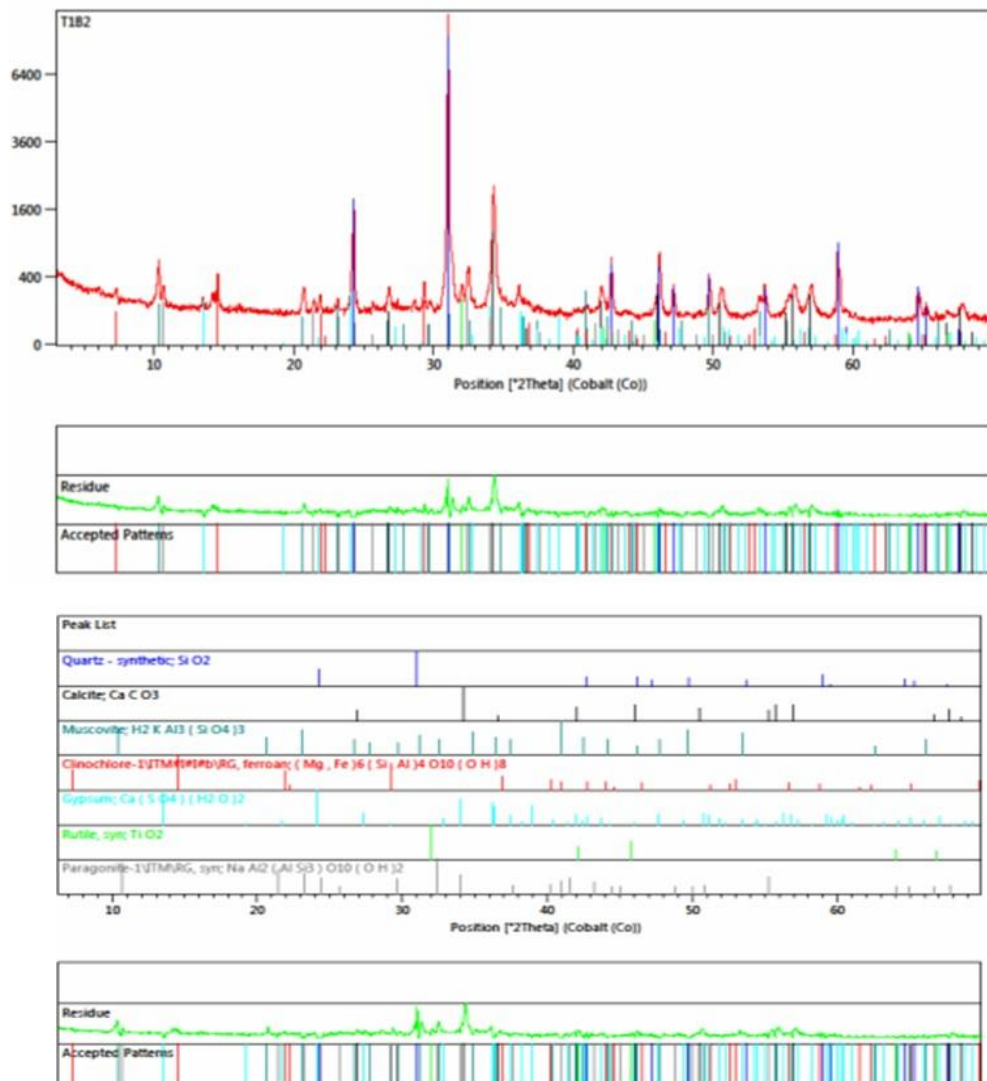
TAGLIE

sfuso - 20 kg

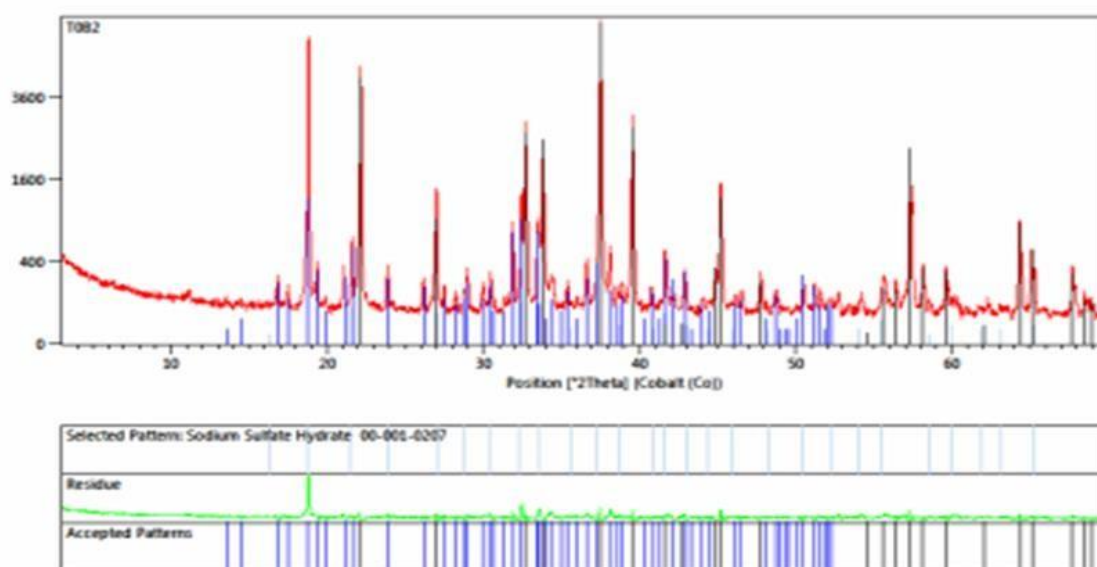
Le istruzioni e le informazioni sopra riportate sono dettate da una lunga esperienza di laboratorio e di impiego e sono quindi accurate e pertinenti. Poiché le reali condizioni di utilizzo da parte degli utenti non sono da noi controllabili, esse vengono fornite da parte nostra senza alcuna responsabilità o garanzia, implicita od esplicita.

ALLEGATO 2 – DIFFRATTOGRAMMI XRD

Pattern XRD: campione di intonaco prelevato in un antico cascinale Bubbio, (AT), Piemonte, Italia.

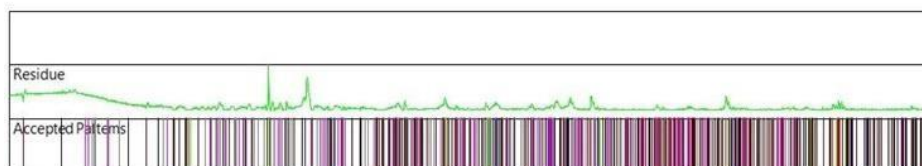
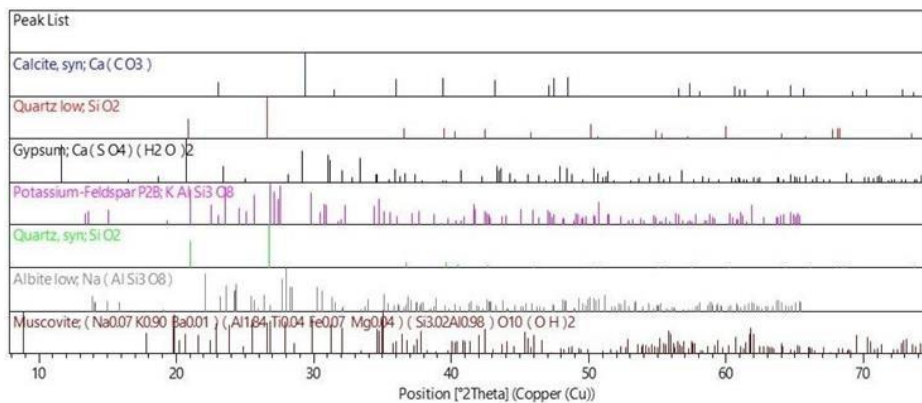
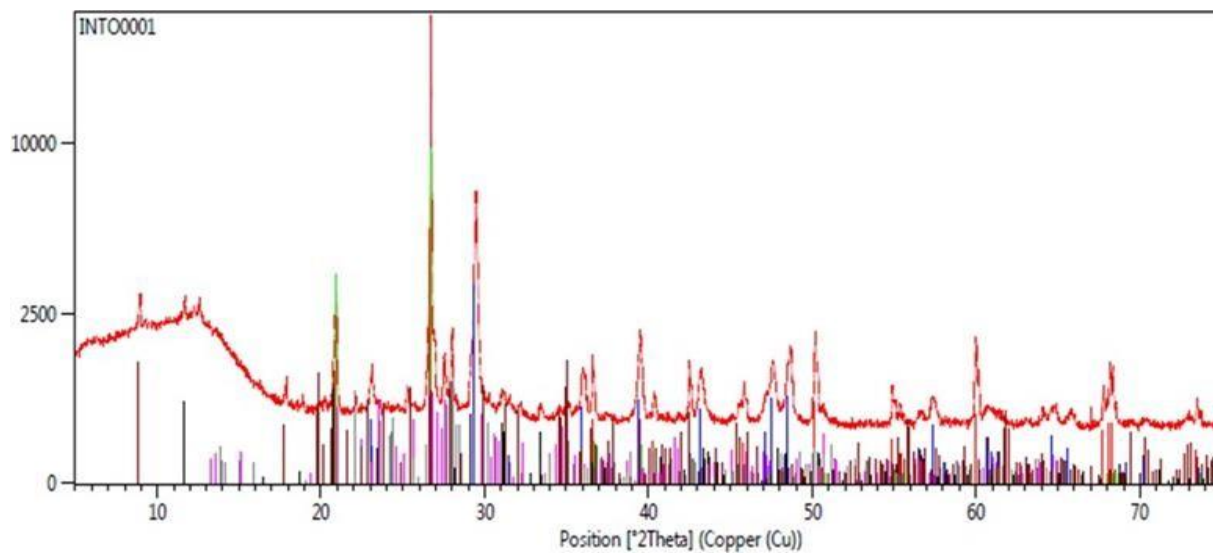


Pattern XRD: campione di efflorescenze saline prelevato in un antico cascinale, Bubbio, (AT), Piemonte, Italia.



ALLEGATO 3 – DIFFRATTOGRAMMI XRD

Pattern XRD da polveri su campione di intonaco prelevato presso la Chiesa parrocchiale di Santa Giulia, Monastero B.da, (AL), Piemonte, Italy.



Pattern XRD da polveri su campione di intonaco con sali prelevato presso la Chiesa parrocchiale si Santa Giulia, Monastero B.da, (AL), Piemonte, Italy.

